

**Ivana Lučić**

**Prilagodba propisa za odjeljivanje i dokazivanje  
anorganskih kationa u smjesama temeljeno na  
klasičnom postupku selektivnog taloženja i  
otapanja**

**DIPLOMSKI RAD**

Predan Sveučilištu u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad je prijavljen na kolegiju Analitička kemija 1 Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta i izrađen na Zavodu za analitičku kemiju pod stručnim vodstvom doc. dr. sc. Suzane Inić.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Suzani Inić, na strpljenju, stručnom vodstvu i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem roditeljima, obitelji i prijateljima na bezgraničnoj podršci, pomoći i razumijevanju tijekom studija.*

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Definicija, osnovni pojmovi i primjena analitičke kemije.....	1
1.2. Analitički proces i postupci .....	2
1.4. Kvantitativna kemijska analiza .....	6
2. Obrazloženje teme .....	8
3. Materijali i metode.....	9
3.1. Materijali.....	9
3.1.1. Kemikalije.....	9
3.1.2. Oprema i pribor:.....	10
3.2. Metode .....	11
3.2.1. Semimikrotehnika .....	11
3.2.2. Mikroreakcija kapi .....	11
3.2.3. Bojenje plamena.....	11
3.2.4. Fluorescencija .....	11
4.1.1. Stvaranje kompleksa s ionskim monodentatnim ligandima.....	12
4.1.2. Stvaranje kompleksa s neutralnim monodentatnim ligandima .....	13
Pokusi: .....	15
4.2. Reakcije fluorescencije .....	18
4.3. Reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata .....	19
4.4. Reakcije bojenja plamena .....	19
4.5. Maskiranje.....	22
4.6. Demaskiranje .....	25
4.7. Redoks - reakcije.....	27
4.7.1 Disproporcioniranje .....	30
4.8. Kiselo – bazne ravnoteže .....	31
4.8.1.Hidroliza .....	33
4.8.2.pH indikatori .....	35
4.8.3. Uloga pufer otopina .....	38
4.8.4. Amfoternost .....	40
4.9. Ispitivanje topljivosti anorganskih soli .....	42
4.10. Dokazivanje prisutnosti funkcionalnih skupina u organskim spojevima .....	59
4.10.1. Reakcije identifikacije alkohola.....	59
4.10.2. Reakcije identifikacije aldehida i ketona .....	61
4.10.3. Reakcije identifikacije aromatskih kiselina .....	61

4.10.4. Urea.....	63
4.11. Semimikro odjeljivanje i identifikacija anorganskih iona u smjesama .....	64
4.10.1. Odjeljivanje i dokazivanje kationa I i IV analitičke skupine .....	64
4.11.2. Odjeljivanje i dokazivanje kationa III, V i VI analitičke skupine .....	68
5. Zaključci .....	72
6. Literatura.....	73
7. Sažetak .....	74

## 1. Uvod

### 1.1. Definicija, osnovni pojmovi i primjena analitičke kemije

Analitička kemija predstavlja znanost o metodama za određivanje sastava tvari (*Generalić i Krka, 2011*). Sama riječ analitika (grč. *analiyis*) znači rastavljanje, raščlanjivanje cjeline na sastavne dijelove. (*Luterotti, 2011*). Analitička kemija obuhvaća dva velika područja: kvalitativnu analizu i kvantitativnu analizu. Kvalitativnom analizom se dobivaju informacije o kemijskom identitetu sastojka, odnosno analita u uzorku, a kvantitativna analiza daje brojčane podatke o količini analita u uzorku. Prije izvođenja kvantitativne analize potrebni su kvalitativni podaci (*Generalić i Krka, 2011*). Dakle, kvalitativna kemijska analiza prethodi kvantitativnoj (*Luterotti, 2011*). Postupci i metode kvalitativne i kvantitativne analize razvijali su se, uglavnom, temeljem ispitivanja kemijskih reakcija različitih iona, prvenstveno u otopinama, najčešće vodenim otopinama. Pri tome se prati, ne samo sastav polaznih i nastalih vrsta, već i kvantitativni odnosi tijekom reakcija (*Generalić i Krka, 2011*). U kvalitativnoj analizi tj. kod utvrđivanja prisutnosti nekog sastojka u ispitivanoj tvari (materijalu), obično se upotrebljava pojam „dokazivanje“, a u kvantitativnoj analizi se koristi pojam „određivanje“ (*Luterotti, 2011*).

Primjena analitičke kemije veoma je raširena. U industriji se koristi za kontrolu sirovina, međuprodukata tokom tehnološkog procesa i kvalitete konačnog proizvoda. U farmaciji je na primjer, važna pri identifikaciji, kontroli kakvoće, čistoće, valjanosti djelatnih i pomoćnih tvari u lijekovima. U prehranbenoj industriji i ekologiji nalazimo je u kontroli kakvoće hrane, onečišćenja u hrani, vodi, zraku ili tlu. U biomedicini je uključena u postavljanje dijagnoze, prognoze i terapije. Njenu primjenu nalazimo i u toksikologiji, forenzici, arheologiji i u mnogim drugim različitim područjima (*Luterotti, 2011*).

Analitička kemija, u užem smislu, bavi se analizom anorganskih tvari, dok se u širem smislu uz anorganske bavi analizom i organskih tvari. Anorganska i organska analiza su povezane i međusobno se isprepliću jer mnogi organski reagensi služe u anorganskoj analizi i obratno (*Eškinja i Šoljić, 1984*).

## 1.2. Analitički proces i postupci

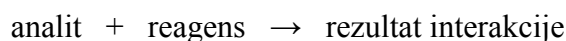
Svaki analitički proces započinje studijom porijekla uzorka, planom analize i izborom metode rada, a završava obradom dobivenih podataka i njihovom interpretacijom (*Luterotti, 2011*). Uzorak je tvar dobivena za analizu (*Eškinja i Šoljić, 1984*). Odabir metode rada jako ovisi o prirodi uzorka (porijeklo, agregatno stanje, koncentracija, vrsta materijala), o odnosu analita i matrice u uzorku s obzirom na kemijsku strukturu i kvantitativan udio u uzorku, vrijeme prikladno za analizu, tražena ispravnost analize i količina uzorka poslanog na analizu. Ponekad je potrebno modificirati odabranu metodu da bi se zadovoljili navedeni zahtjevi.

I kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza mogu se podijeliti u 6 faza:

- 1) Postavljanje analitičkog zadatka.
- 2) Izbor prikladne metode. Pri tome je važna količina uzorka, izvedbene značajke, trajanje i cijena analize. Odabrana metoda mora biti validirana, odnosno za tu metodu moraju sve izvedbene značajke biti poznate (osjetljivost, preciznost, ispravnost, granica dokazivanja, granica određivanja, selektivnost, otpornost i/ili izdržljivost).
- 3) Uzorkovanje. Pravilno uzimanje uzorka je temelj valjane analize. Uzorak mora biti reprezentativan, tj. mora biti uzet iz cjelovite mase.
- 4) Priprema uzorka za analizu. Uzorak je često potrebno podvrgnuti postupcima predobradbe prije same analize. Na primjer, čvrsti uzorak je potrebno usitniti u fini prah u tarioniku ili ga otopiti, raščiniti, ekstrahirati, razrijediti ili provesti postupak odjeljivanja analita od matrice ako se u matrici nalaze tvari koje bi mogle smetati tijekom analize.
- 5) Mjerenje analitičkog signala koje uključuje mjerenje različitih veličina, na primjer mjerenje apsorbancije, indeksa loma, provodljivosti...
- 6) Interpretacija analitičke informacije i procjena rezultata mjerenja: utvrđivanje sastava uzorka, odnosno izračunavanje koncentracije analita čine završnu fazu analitičkog procesa (*Luterotti, 2011*).

### 1.3. Kvalitativna kemijska analiza

Kvalitativna kemijska analiza se temelji na poznavanju i praćenju fizikalnih svojstava (na primjer: topljivosti, obojenosti, oblika kristala, hlapljivosti, sublimacije itd.) ispitivanih supstancija, te promatranju promjena koje nastaju kemijskim reakcijama (promjena boje, nastajanje taloga, razvijanje plinova, hidroliza, stvaranje kompleksa itd.) (*Kodrnja i sur., 2006*). Kemijska reakcija nastaje interakcijom analita i reagensa koji daju određeni rezultat interakcije. Taj rezultat se javlja kao analitički signal, npr. kao promjena boje.



Reagens je sredstvo koje pobuđuje određene promjene u uzorku, on može biti fizički (kvanti zračenja), kemijski (anorganski, organski spoj ili smjesa spojeva), ili biološki (enzimi, stanice, organeli), te može biti prisutan u bilo kojem agregatnom stanju (*Luterotti, 2011*).

Ovisno o tome koja se promjena promatra, kemijske reakcije se mogu podijeliti prema 2 kriterija:

Prvi kriterij se odnosi na medij u kojem se reakcije izvode. Prema njemu se razlikuju:

- a) *Reakcije mokrim putem*. One se odvijaju u otopinama pri čemu može doći do promjene boje, nastajanja taloga ili razvijanja plinova.
- b) *Reakcije suhim putem*. Ove se reakcije obično izvode kao tzv. predispitivanja kod ispitivanja čistoće taloga ili minerala, a među njima spadaju reakcije bojenja plamena, sublimacije, promatranje hlapljivosti, taljenje, te ponašanje pri oksidaciji ili redukciji.

Drugi kriterij za podjelu kemijskih reakcija je promjena oksidacijskog stanja:

- a) *Reakcije metateze*. To su sve reakcije kod kojih ne dolazi do promjene oksidacijskog stanja. Ovdje spadaju reakcije stvaranja teško topljivih produkata, kompleksnih vrsta itd.
- b) *Redoks reakcije*. Tu spadaju sve reakcije kod kojih dolazi do promjene oksidacijskog stanja reaktanata, odnosno do oksidacije i redukcije (*Kodrnja i sur., 2006*).

Za izvođenje kvalitativne kemijske analize može se koristiti više različitih tehnika, ovisno o količini uzorka i reagensa, laboratorijskom priboru te primijenjenoj tehnici rada. Ovisno o količini, masi uzorka i reagensa, metode kvalitativne analize mogu biti:

- Makro (gramske): masa uzorka iznosi 0,5 - 1 g odnosno oko 20 mL otopine (posuđe većeg volumena).
- Semimikro (centigramska): masa uzorka iznosi 0,01 - 0,1 g odnosno oko 1mL otopine (koriste se epruvete, kivete, ...).
- Mikro (miligramska): masa uzorka iznosi 0,001 - 0,01 g, a volumen oko 0,1 mL otopine (reakcije se izvode u jažicama i na satnim stakalcima).
- Ultramikro (mikrogramska): masa uzorka iznosi do 0,001 g, a volumen do 0,01 mL otopine (dokazne reakcije se prate mikroskopom).

Za rutinske analize najčešće se koriste makro i semimikro metode. Oštra granica između njih ne postoji, ali je broj operacija kod semimikro metode smanjen.

Semimikro tehnika ima određenu prednost koja je sadržana u:

- a) smanjenoj količini potrebnih kemikalija i laboratorijskog pribora
- b) većoj brzini izvođenja same analize, jer se radi s manjom količinom tvari, pa je za redovite postupke (filtriranje, centrifugiranje, ispiranje, uparavanje...) potrebno kraće vrijeme (*Generalić i Krka, 2011*).

Kada se pristupa kvalitativnoj analizi nekog uzorka potrebno je sustavnim ispitivanjem ustanoviti koji bi kationi ili anioni mogli biti prisutni, pa se u tu svrhu najprije izvode *skupinske reakcije*. To su reakcije koje obuhvaćaju veći broj iona, te omogućavaju njihovo svrstavanje u analitičke skupine. Jako je važno da se kod izvođenja skupinskih reakcija drži određeni redosljed, tj. da se taloži po redu sa skupinskim reagensom za I, II, III, IV i V analitičku skupinu da se izbjegne pogrešno zaključivanje o prisutnim ionima, jer skupinski reagens više skupine obično reagira i s ionima niže skupine.

Ovisno o skupinskim reagensima koji se primijenjuju za odjeljivanje iona kationi i anioni su podijeljeni u analitičke skupine:



**Tablica 1. Analitičke skupine kationa**

Skupina	Kationi	Značajka skupine	Skupinski reagens	Zajednički ion
I.	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Ag}^+$	talože se kao kloridi	razrijeđena HCl	$\text{Cl}^-$
II.	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$	<b>II. a</b> sulfidi netopljivi u KOH ( $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ ) <b>II. b</b> sulfidi topljivi u KOH ( $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ )	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ uz HCl	$\text{S}^{2-}$
III.	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$	talože se kao hidroksidi	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{OH}^-$
IV.	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	talože se kao sulfidi	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{S}^{2-}$
V.	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	talože se kao karbonati	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$
VI.	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	nema zajedničkog taložnog reagensa	nema reagensa	–

(preuzeto sa [http://www.periodni.com/download/analiticka\\_kemija\\_2011.pdf](http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf) i prilagođeno)

**Tablica 2. Analitičke skupine aniona**

Skupina	Skupinski reagens	Anioni
I.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ , $\text{BO}_2^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
II.	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$
III.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{S}^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
IV.	$\text{AgNO}_3$ ili $\text{AgCH}_3\text{COO}$	$\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$
V.	nema skupinskog reagensa	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{BrO}_3^-$

(preuzeto sa [http://www.periodni.com/download/analiticka\\_kemija\\_2011.pdf](http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf) i prilagođeno)

Nakon što se skupinskim reagensom ustanovi kojoj skupini pripada ispitivani ion, pristupa se izvođenju *interskupinskih i podskupinskih reakcija* kojima se može metodom eliminacije izdvojiti manji broj prisutnih iona.

Za konačnu identifikaciju (dokazivanje) iona primijenjuju se selektivne i specifične reakcije. *Selektivne reakcije* su one koje obuhvaćaju ograničen broj iona, a obično se izvode sa organskim reagensima. Zbog prisutnosti određenih atomskih skupina u molekuli reagensa mogu s nekim elementima stvarati talog, a s drugima pod istim uvjetima topljive obojene komplekse. Selektivnost reakcije može se povećati promjenom temperature ili pH medija, otapala, dodatkom maskirajućeg agensa, katalizatora, valencije atoma itd. *Specifične reakcije* su one kod kojih reagens u strogo definiranim uvjetima reagira samo s jednim ionom i takvih reakcija je vrlo malo. U specifične reakcije ubrajamo one uz nastajanje plinova npr.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ . Ako neku selektivnu reakciju izvodimo pod točno određenim uvjetima ona može postati specifična (*Kodrnja i sur., 2006*).

#### **1.4. Kvantitativna kemijska analiza**

Kvantitativnom kemijskom analizom se određuju količine u kojima su pojedine jednostavnije vrste ili elementi zastupljeni u nekoj složenoj smjesi (*Generalić i Krka, 2011*). Dvije su vrste mjerenja kojima se dobivaju rezultati kvantitativne kemijske analize: jedno je mjerenje mase ili volumena uzorka za analizu, a drugo je mjerenje nekog svojstva koje je proporcionalno količini analita u ispitivanom uzorku. Kvantitativne analitičke metode se najjednostavnije dijele na: gravimetrijske metode, volumetrijske metode, elektroanalitičke metode i spektroskopske metode (*Skoog i sur., 1999*).

*Gravimetrijske metode* se temelje na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase dobivenog taloga i uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije, moguće je izračunati količinu tražene komponente.

*Volumetrijske metode* su analitičke metode koje se temelje na mjerenju volumena dodanog reagensa. Određivanje se provodi na način da se otopini tvari koja se određuje dodaje otopina reagensa poznate koncentracije sve dok određivana tvar potpuno ne reagira s reagensom. Kod titracije se standardna otopina reagensa, postupno dodaje iz birete otopini titrirane tvari, sve dotle dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini tvari koja se određuje.

Opisana operacija se naziva titracijom, dodavani reagens kojim se vrši titracija naziva se titrant, a titrirana tvar analitom. Zbog toga se volumetrijske metode analize nazivaju i titrimetrijske metode.

Ovisno o vrsti kemijske reakcije volumetrijske metode se temelje na:

- 1) reakcijama neutralizacije (acidimetrija, alkalimetrija)
- 2) redoks reakcijama (permanganometrija, jodometrija, ...)
- 3) reakcijama taloženja (argentometrija)
- 4) stvaranja kompleksa (kompleksometrija) (*Generalić i Krka, 2011*).

*Elektroanalitičke metode* temelje se na mjerenju električnih svojstava kao što su potencijal, jakost struje, otpor i količina elektriciteta.

*Spektroskopske metode* mjere interakcije između elektromagnetskog zračenja i atoma ili molekula analita, ili mjere zračenje koje analit emitira.

Treba spomenuti i skupinu različitih metoda koje se temelje na mjerenju svojstava kao što su odnos mase prema naboju (masena spektrometrija), brzina radioaktivnog raspada, toplina reakcije, brzina reakcije, termička vodljivost, optička aktivnost i indeks loma (*Skoog i sur., 1999*).

## 2. Obrazloženje teme

Kvalitativnom kemijskom analizom se utvrđuje prisutnost pojedinog sastojka u ispitivanom uzorku i u pravilu prethodi kvantitativnoj kemijskoj analizi koja daje podatke o količini tvari u uzorku. Klasična kvalitativna analiza obuhvaća odjeljivanje anorganskih iona iz smjese metodom selektivnog taloženja i otapanja te njihovo dokazivanje u svrhu dobivanja informacija o identitetu pojedinih sastojaka u ispitivanom uzorku.

Cilj ovog diplomskog rada je opisati osnovne kemijske pojmove na kojima se temelji odjeljivanje i dokazivanje iona te prilagoditi propise izvođenja pokusa novim uvjetima rada u laboratoriju kako bi studentske vježbe koje se izvode na kolegiju Analitička kemija 1 bile što uspješnije.

### 3. Materijali i metode

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Kemikalije

###### Probe

0,25 M otopine kationa :

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$

0,25 M otopine aniona:

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$

Probe za reakcije ispitivanja topljivosti anorganskih soli.

0,25 M otopine:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$

Krute soli:  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{FeS}$

Probe za reakcije bojenja plamena.

0,25 M otopine:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$

Probe za reakcije kiselo-baznih ravnoteža.

0,25 M otopine:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Proba acetatnog pufera ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 0,25 M

Proba amonijačnog pufera ( $\text{NH}_4\text{OH}$  /  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 0,25 M

Probe za reakcije identifikacije funkcionalnih skupina:

Etanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  0,25 M

Glicerol  $\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  0,25 M

Aceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  0,25 M

Benzojeva kiselina  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  0,25 M

Krute probe:

Salicilna kiselina  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$

Urea  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$

###### Reagensi

$\text{HCl}$  2 M,  $\text{HCl}$  6 M,  $\text{KI}$  0,25 M,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  1 M,  $\text{NaOH}$  2 M,  $\text{NH}_3$  15M,  $\alpha, \alpha'$  – dipiridil,  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M, Etilendiamin 10 % ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M, Tiourea, kristalići,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , krutina, Dimetilglioksim, Rubeanska kiselina (ditioksamid), Ditizon otopljen u  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  0,4 M, Difenilkarbazid, Morin,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M,  $\text{KSCN}$  u acetonu,  $\text{NaF}$ , krutina,  $\text{SnCl}_2$  0,25 M,

NH<sub>4</sub>OH 2 M, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> , kruti, KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Kloramin T, CHCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5M, PAN, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % , EDTA 10 % , K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0,25 M, MgCl<sub>2</sub> 20 % , CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 30 % , HNO<sub>3</sub> 6 M, Fe-čavlić, KMnO<sub>4</sub> 0,05 M, NH<sub>4</sub>OH 6 M, H<sub>2</sub>O dest., (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, zasićeni, Metilno crvenilo, Bromtimol modrilo, CH<sub>3</sub>COOH 1 M, HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,125 M, CH<sub>3</sub>COONa 1 M, NH<sub>4</sub>Cl 2 M, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20 % , Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,1 M, Alizarin S, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5 M, HNO<sub>3</sub> 3 M, Pb(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> 0,5 M, NaOH 6 M, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 3 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konc., HCl 12 M, konc., Na<sub>2</sub>S 0,5 M, HNO<sub>3</sub> 16 M, konc., FeSO<sub>4</sub> 0,5 M, Tioacetamid 1 M, Acetatni pufer pH=5, PAR, Amilni alkohol, AgNO<sub>3</sub> 0,1 M, CH<sub>3</sub>COOH 6 M, PbO<sub>2</sub> , krutina, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 M, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 0,05 M, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 0,25 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,25 M, Etanol, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,25 M, KClO<sub>3</sub> 0,5 M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,2 M), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 M, ZnUO<sub>2</sub>-acetat 0,25 M, CH<sub>3</sub>COONa, kristalići, FeCl<sub>3</sub> 0,2 M, I<sub>2</sub>, Fehling I (CuSO<sub>4</sub> 7 %), Fenolftalein, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0,25 M, HClO<sub>4</sub> (10 %).

Indikatorski papiri:

Crveni lakmus papir

Fenolftalein papir

Plavi lakmus papir

### **3.1.2. Oprema i pribor:**

Kvalitativni filter papir

Kvantitativni filter papir

Univerzalna UV-lampa „Camag“ Muttensz- Schweiz (29 200, 220V~ , 50 Hz, 254-266 nm)

Centrifuga: „EBA 20“ Hettich Zentrifugen

Lijevak

Epruvete od 5 ml , 10 ml

Stakleni štapić

Kivete za centrifugu od 5 ml

Laboratorijke čaše od 25 ml, 50 ml, 100 ml

Plastične kapaljke od 5 ml

Porculanska pločica po Feigl-u

Plamenik

Satno staklo

Stalak za lijevak

## **3.2. Metode**

### **3.2.1. Semimikrotehnika**

Semimikrotehnika omogućava rad s volumenom od 1-10 ml, odnosno masom od 10-100 mg. U pravilu je kod semimikrotehnike najmanji volumen jedna kap. Reakcije su se izvodile u semimikro epruveti i na satnom staklu.

### **3.2.2. Mikroreakcija kapi**

Mikroreakcije kapi ili „reakcije kapi“ izvode se na porculanskoj pločici s 1-2 kapi uzorka. Reakcije su se izvodile u bijeloj porculanskoj pločici s udubinama, odnosno jažicama (porculanske pločice po Feigl-u), koje kao kontrastna podloga zbog svoje boje omogućuju bolje promatranje i uočavanje obojenih ili bijelih taloga i otopina (*Kodrnja i sur., 2006*).

### **3.2.3. Bojenje plamena**

Reakcije bojenja plamena izvodile su se s otopinama kloridnih soli.

### **3.2.4. Fluorescencija**

Reakcija nastajanja fluorescentnog produkta promatrala se pomoću univerzalne UV- lampe.

## 4. Rasprava i rezultati

### 4.1. Reakcije kompleksacije

Vrste kemijskih reakcija u kojima se mijenjaju ligandi, odnosno koordinacijski broj reaktanata su reakcije kompleksacije (*Filipović i Lipanović, 1995*). U takvim reakcijama se stvaraju kompleksni spojevi (kompleksi), koji se sastoje od središnjeg iona i liganda. Središnji atom ili koordinacijski centar je obično metalni ion i to pozitivna čestica, a ligandi su skupine koje okružuju središnji atom, obično anioni ili molekule s izraženim polarnim karakterom. Središnji metalni ion spada u prijelazne i unutar prijelazne elemente koji nemaju popunjene s-, p-, d- ili f- orbitale, te ih reakcijama kompleksacije popunjavaju elektronskim parovima funkcionalnih skupina liganada dok ne poprime konfiguraciju plemenitog plina. Između metala i liganda nastaje polarna kovalentna veza u kojoj oba elektrona daje ligand, a metal ih prima. Takva se veza još naziva i koordinativno-kovalentna veza, i ukoliko nastaje iz slobodnog elektronskog para označava se strelicom (*Luterotti, 2011*). Broj liganada koji se može kompleksno vezati s određenim metalnim ionom naziva se koordinacijski broj, on je svojstven svakom metalnom ionu. Ligandi koji sadrže samo jednu funkcionalnu skupinu tj. mogu zauzeti samo jedno koordinacijsko mjesto središnjeg iona, nazivaju se monodentatni, s dvije skupine bidentatni, a sa više funkcionalnih skupina multidentatni (*Kodrnja i sur., 2006*). Kompleksni spojevi imaju veliki značaj u analitičkoj kemiji, primijenjuju se za dokazivanja, određivanja, odjeljivanja, maskiranja i demaskiranja analita. Primjena kompleksa u reakcijama identifikacije u kvalitativnoj analitičkoj kemiji temelji se na njihovoj karakterističnoj i često intenzivnoj obojenosti. Kompleks apsorbira dio vidljivog spektra zbog toga što središnji ioni sadrže nesparene elektrone u d- ili f- orbitali (*Luterotti, 2011*).

#### 4.1.1. Stvaranje kompleksa s ionskim monodentatnim ligandima

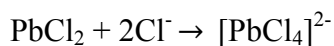
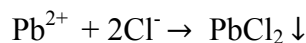
Monodentatni ionski ligandi obično najprije istalože metalni ion, a nastali talog se onda otopi u suvišku reagensa uz stvaranje kompleksa (*Kodrnja i sur., 2006*).

#### Pokusi:

1) 1 kap probe  $\text{Pb}^{2+}$  + 1 kap HCl (2 M): bijeli talog .

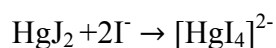
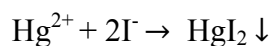
Dodati 13 kapi HCl (6 M): talog se otopi zbog nastalog kompleksa.



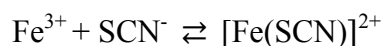


**2)** 2 kapi probe  $\text{Hg}^{2+}$  + 1 kap KI (0,25 M): crveni talog.

Dodati 4 kapi KI: bezbojna otopina kompleksa.

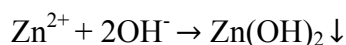


**3)** 4 kapi probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 1 kap  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (1 M): tamno crveno obojenje kompleksa različitog sastava.



**4)** 4 kapi probe  $\text{Zn}^{2+}$  + 1 kap NaOH (2 M): bijeli želatinozni talog.

Dodati 7 kapi NaOH: bezbojna otopina kompleksa.



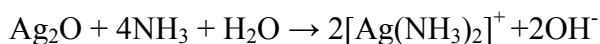
#### **4.1.2. Stvaranje kompleksa s neutralnim monodentatnim ligandima**

Najčešće primjenjivani neutralni monodentatni ligand je  $\text{NH}_3$ . On može stvarati obojene ili neobojene komplekse, koji ovisno o koordinacijskom broju središnjeg iona sadrže dvije, četiri ili šest molekula  $\text{NH}_3$  tj. nastaju di-, tetra- i heksa- amino kompleksi (*Kodrnja i sur., 2006*).

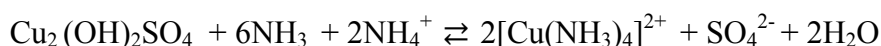
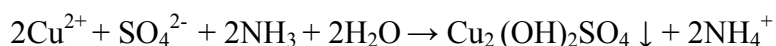
**Pokusi:**

1) 20 kapi probe  $\text{Ag}^+$  + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M): smeđi talog.

Dodati 2 kapi  $\text{NH}_3$ : bezbojna otopina diamino kompleksa.

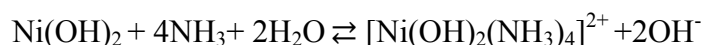
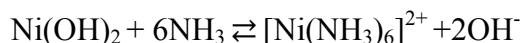
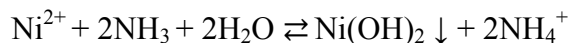


2) 28 kapi probe  $\text{Cu}^{2+}$  + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M): svijetlo zeleni talog (bazična sol) na stijenkama uz azurno modru otopinu; dodati 1 kap  $\text{NH}_3$ , nastaje azurno modra otopina tetraamino kompleksa.



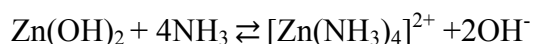
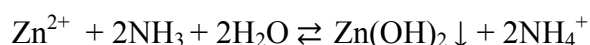
3) 20 kapi probe  $\text{Ni}^{2+}$  + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M): svijetlo modrozeleni talog.

Dodati 3 kapi  $\text{NH}_3$ : modra otopina heksaamino kompleksa.



4) 10 kapi probe  $\text{Zn}^{2+}$  + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M): bijeli talog.

Dodati 1 kap  $\text{NH}_3$ : bezbojna otopina tetraamino kompleksa.

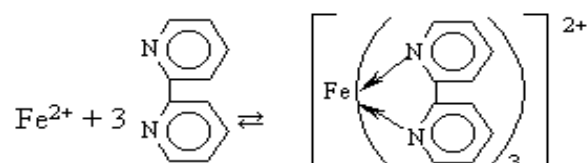
**4.1.3. Stvaranje kompleksa s neutralnim bidentatnim ligandima**

Bidentatni i multidentatni ligandi su organske molekule koje se tako vežu preko svojih funkcionalnih skupina na središnji ion da nastaju petero- i šesteročlani prsteni, za koje je

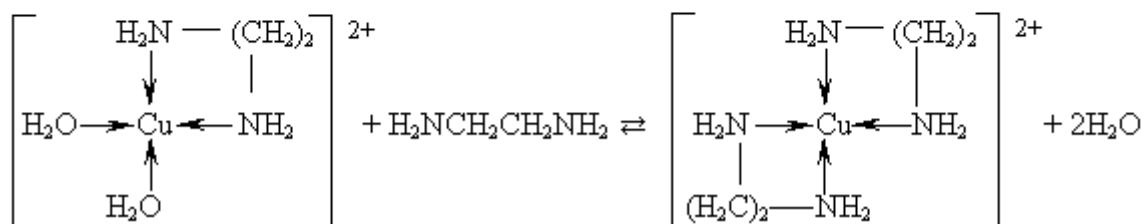
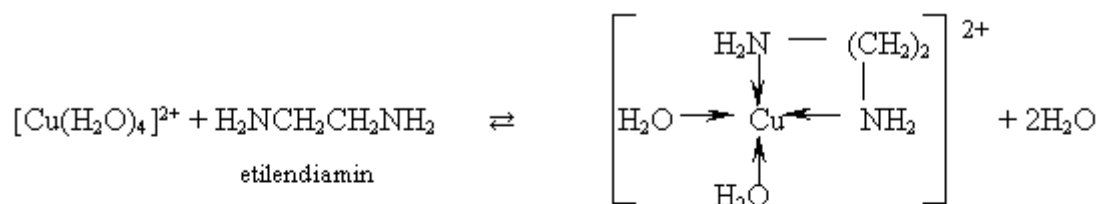
poznato da su najstabilniji, jer postoji najmanja napetost među kemijskim vezama. Ovi vrlo stabilni kompleksi sa zatvorenim prstenima nazivaju se kelati, jer je metalni ion „ukliješten“ među ligandima (*Kodrnja i sur., 2006*).

### Pokusi:

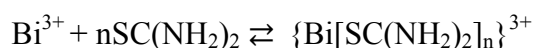
1) 3 kapi probe  $\text{Fe}^{2+}$  + 2 kapi  $\alpha, \alpha'$  – dipiridila 2 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M): narančasto – crvena obojena otopina kompleksa.



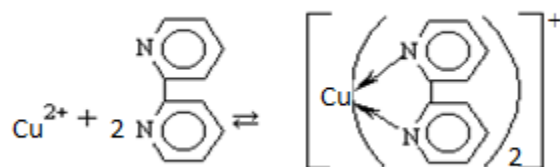
2) 3 kapi probe  $\text{Cu}^{2+}$  + 1 kap etilendiamina (10 %): tamno modra otopina kompleksa.



3) 3 kapi probe  $\text{Bi}^{3+}$  + 1 kap  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M) + par kristala tiouree: intenzivno žuto obojena otopina kompleksa.



4) 5 kapi probe  $\text{Cu}^{2+}$  + malo krutog  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , blago zagrijati : zelena otopina  $\text{Cu(I)}$ - soli , zaostaje smeđi talog; dodati 1 kap kapi  $\alpha, \alpha'$  – dipiridila: svijetlo modra boja otopine kompleksa.

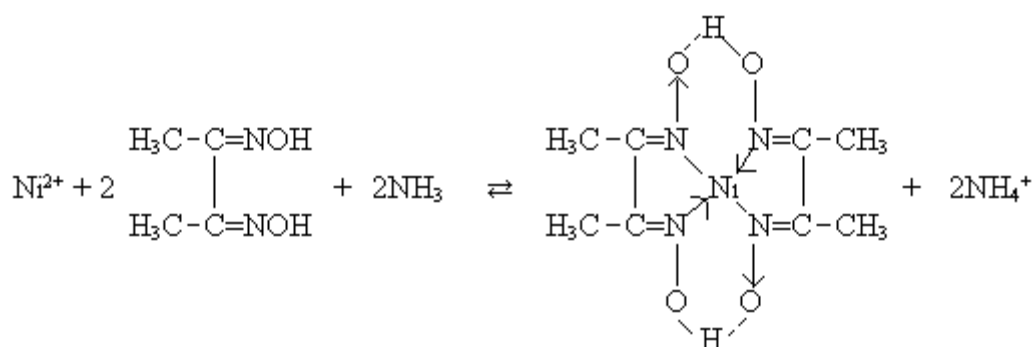


#### 4.1.4. Stvaranje unutrašnjih kompleksnih soli

Unutrašnje kompleksne soli ili unutrašnji kompleksi su vrste kelata koji su električki neutralni zbog kompenzacije naboja središnjeg iona i liganda. Ligandi su obično velike molekule koje tako prostorno zaokruže metalni ion da nije moguća daljnja koordinacija ni hidratacija. Ovi su kompleksi obično vrlo teško topljivi u vodi, a dobro topljivi u organskim otapalima za razliku od nabijenih kelata koji su zbog ionizacije dobro topljivi u vodi (*Kodrnja i sur., 2006*).

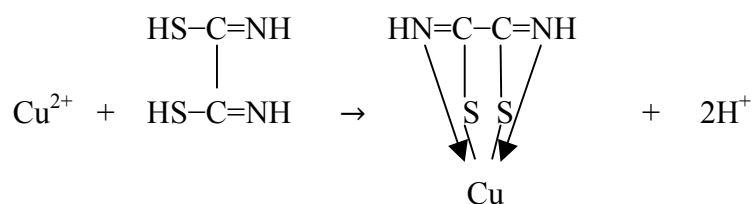
#### Pokusi:

1) 4 kapi probe  $\text{Ni}^{2+}$  + 2 kapi dimetilglioksima + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M): crveni talog.

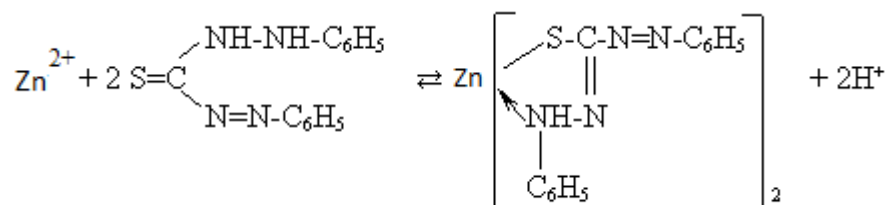


rezonantna struktura

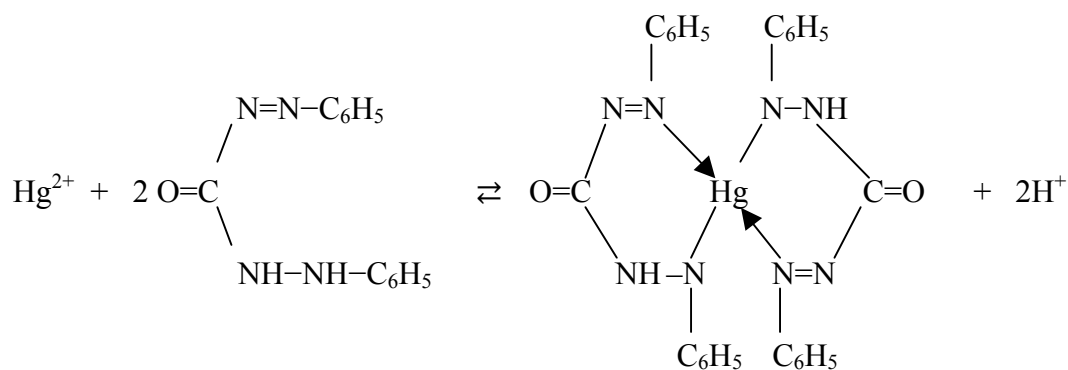
2) 5 kapi probe  $\text{Cu}^{2+}$  + 1 kap rubeanske kiseline (ditioksamid): maslinasto-zeleni do crni talog.



3) 5 kapi probe  $\text{Zn}^{2+}$  + 5 kapi ditizona otopljenog u  $\text{CCl}_4$ : crveno-smeđa boja organskog otapala (donji sloj).



4) 4 kapi probe  $\text{Hg}^{2+}$  + 1 kap  $\text{HNO}_3$  (0,4 M) + 7 kapi difenilkarbazida: smeđe- crveni talog.



difenilkarbazon

(oksidacijski produkt difenilkarbazida)

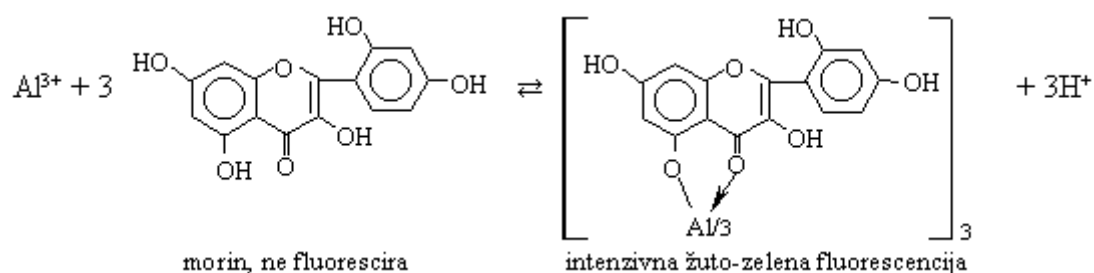
## 4.2. Reakcije fluorescencije

Djelovanjem ultraljubičastog zračenja na neke anorganske i organske supstancije može doći do pojave sekundarne emisije vidljivog svjetla, odnosno do fluorescencije, a boja emitiranog svjetla je obično karakteristična za dotičnu tvar (*Kodrnja i sur., 2006*). Apsorpcijom kvanta UV-svjetlosti molekula ili ion prelazi iz osnovnog singletnog stanja u pobuđeno singletno stanje gdje ostaje  $10^{-8}$  sekundi i za to vrijeme izvodi gibanja translacije i rotacije pa se dio energije potroši. Zbog toga emitirano svjetlo ima veću  $\lambda$ , a manju energiju od upadnog. To je Stokes-ovo pravilo. Proces nezračeće (vibracijske) relaksacije traje  $10^{-10}$  s, a zračenje se emitira nakon  $10^{-8}$  do  $10^{-6}$  s. Fluorescencija nastupa kada se molekula koja je ekscitirana do više titrajne razine singletnog pobuđenog stanja vraća izravno preko najniže titrajne razine na bilo koju titrajnu razinu osnovnog singletnog stanja i pri tome emitira višak energije u obliku svjetla fluorescencije (*Luterotti, 2011*).

Ovo svojstvo posjeduju anorganske tvari, neke kovine rijetkih zemalja, ioni uranila itd., a od organskih tvari ciklički spojevi koji imaju prstenastu planarnu strukturu i konjugirane dvostruke veze. Ovi uvjeti su često zadovoljeni kada organski spojevi stvaraju kelate s metalnim ionima, koji onda intenzivno fluoresciraju dajući osjetljive i specifične reakcije za dokazivanje pa i određivanje ovih elemenata. Pri izvođenju ovih reakcija treba voditi računa i o otapalu jer je često jakost fluorescencije za neke supstancije veća u alkoholu nego u vodenoj otopini. Reakcije fluorescencije se mogu izvoditi u epruveti, na satnom staklu ili najčešće na filterpapiru, a izazivanje i promatranje boje fluorescencije se provodi pod UV-svjetlom (*Kodrnja i sur., 2006*).

### Pokus:

1) Na kvantitativni filterpapir se kapne 2 kapi otopine morina i osuši. U sredinu kapnuti 1 kap probe  $\text{Al}^{3+}$  i osušiti. Pod UV-svjetlom vidi se zeleno-žuta fluorescencija.

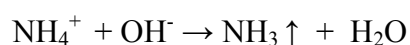


#### 4.3. Reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata

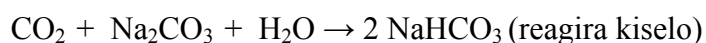
Pri analizi iona koji većinom ne stvaraju teško topljive i karakteristične taloge često se u svrhu identifikacije primjenjuju reakcije uz razvijanje plinovitih i lakohlapljivih produkata. Obično su ove reakcije specifične. Stvoreni lako hlapljivi ili plinoviti produkt može se identificirati na temelju njegove karakteristične reakcije, boje, svojstva ili mirisa (*Kodrnja i sur., 2006*).

##### **Pokusi:**

1) Oko 1 ml probe (18 kapi)  $\text{NH}_4^+$  + 2 kapi NaOH (2 M), dobro obrisati rub epruvete. Iznad otvora staviti konveksnu stranu satnog stakla na kojoj se nalazi navlaženi crveni lakmus papir. Blagim zagrijavanjem epruvete lakmus papir poplavi od razvijenog amonijaka.



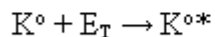
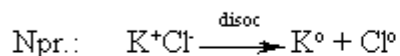
2) Oko 1 ml probe (18 kapi)  $\text{CO}_3^{2-}$  + 4 kapi HCl (2 M). Iznad otvora epruvete staviti konveksnu stranu satnog stakla s fenolftalein papirom natopljenim s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 M). Fenolftalein papir se ljubičasto oboji jer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reagira lužnato. Laganim zagrijavanjem izlaze mjehurići  $\text{CO}_2$  zbog čega papir izgubi boju jer nastaje  $\text{NaHCO}_3$ .



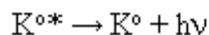
#### 4.4. Reakcije bojenja plamena

Reakcije bojenja plamena služe dokazivanju alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata odnosno kationa V i VI analitičke skupine (*Luterotti, 2011*). Lako hlapljivi kloridi i nitrati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala lako se prevode u pobuđeno stanje temperaturom plamena Bunsenovog plamenika (*Kodrnja i sur., 2006*)., te boje oksidacijski (bezbojni) dio plamena karakterističnom bojom. Kad atom ili ion primi energiju, npr. toplinsku, on prelazi u više energetska stanje  $E_p$ , nakon  $10^{-8}$  s vraća se u osnovno energetska stanje  $E_0$  i pri tome emitira monokromatsko svjetlo frekvencije izravno proporcionalne razlici energija ovih dvaju energetskih razina.

$$\Delta E = E_p - E_0 = h\nu; \quad \nu = c/\lambda \quad \begin{array}{l} h \text{ (Planckova konstanta)} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ c \text{ (brzina svjetlosti)} = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \end{array}$$

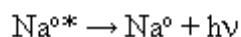
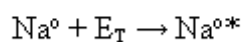
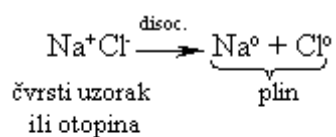


apsorpcija toplinske energije



emisija monokromatskog svjetla

Pri povratku u  $E_0$  emitira se ljubičasta svjetlost ( $\lambda = 404 \text{ nm}$ ) u prisustvu kalija, a u prisustvu natrija žuta D-linija ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ) (*Luterotti, 2011*).



Ispitivana supstancija unese se u bezbojni dio plinskog plamena pomoću platinske žice, grafitnog štapića ili uske trake filterpapira dobro natopljene otopinom dotične lako hlapljive soli (*Kodrnja i sur., 2006*).

U laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju, reakcija se izvodi s 1 cm široko izrezanom trakom filter papira koji se dobro namoči u lako hlapljivu otopinu klorida alkalijske ili zemnoalkalijske soli i unese u donji dio bezbojnog plamena. Plamen se oboji bojom koja odgovara dokazivnom ionu.

### Pokusi:

1) 1 ml probe NaCl- uroniti filterpapir: plamen se oboji intenzivno žuto (slika1).



Slika 1: Bojenje oksidacijskog dijela plamena natrijem (preuzeto sa <https://www.google.hr/search?q=flame...> i prilagođeno)



2) 1 ml probe KCl - uroniti filterpapir: plamen se oboji svijetlo ljubičasto (slika 2).



Slika 2: Bojenje oksidacijskog dijela plamena kalijem (preuzeto sa <https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame...> i prilagođeno)

3) 1 ml probe  $\text{CaCl}_2$  - uroniti filterpapir: plamen se oboji narančasto – crveno (slika3).



Slika 3: Bojenje oksidacijskog dijela plamena kalcijem (preuzeto s <https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame...> i prilagođeno)

4) 1 ml probe  $\text{SrCl}_2$  - uroniti filterpapir: plamen se oboji izrazito crveno (slika 4).



Slika 4: Bojenje oksidacijskog dijela plamena stroncijem (preuzeto s <https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame...> i prilagođeno)

5) 1 ml probe  $\text{BaCl}_2$  - uroniti filterpapir: plamen se oboji žuto – zeleno (slika 5).



Slika 5: Bojenje oksidacijskog dijela plamena barijem (preuzeto s <https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame...> i prilagođeno)

6) 1 ml probe  $\text{CuCl}_2$  - uroniti filterpapir: plamen se oboji zeleno (slika 6).



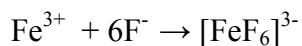
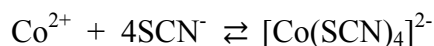
Slika 6: Bojenje oksidacijskog dijela plamena bakrom (preuzeto s <https://www.google.hr/search?q=flame...> i prilagođeno)

#### 4.5. Maskiranje

Maskiranje je jednostavan postupak pri kojem se neka supstancija ili više njih u smjesi tako kemijski preoblikuju da su bez svog fizičkog odjeljivanja spriječene za većinu reakcija. Maskiranje se općenito može provesti: otapanjem, oksidacijom, redukcijom, kompleksacijom i ekstrakcijom (*Luterotti, 2011*). Najčešći način maskiranja je kompleksiranje nepoželjnog iona dodatkom maskirajućeg agensa u kompleks velike konstante stabilnosti, tako da dotični ion više ne može reagirati s osnovnim reagensom što omogućuje dokazivanje nekog drugog istovremeno prisutnog iona koji ili ne reagira s maskirajućim agensom, ili daje kompleks male konstante stabilnosti. Postupak maskiranja bitno povećava selektivnost dokazivanja ispitivanog iona u prisutnosti drugih iona koji nemaskirani smetaju jer također daju pozitivnu reakciju s osnovnim reagensom (*Kodrnja i sur., 2006*).

**Pokusi:****1)**

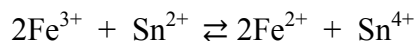
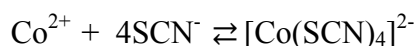
1. epruveta: 2 kapi probe  $\text{Co}^{2+}$  + 2 kapi KSCN u acetonu: modro obojenje.
2. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 1 kap KSCN u acetonu: tamnocrveno obojenje.
3. epruveta: pomiješati 1 kap probe  $\text{Co}^{2+}$  + 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 1 kap KSCN u acetonu: tamnocrveno obojenje.
4. epruveta: pomiješati 1 kap probe  $\text{Co}^{2+}$  + 1 kap  $\text{Fe}^{3+}$  + malo krutog NaF + 1 kap KSCN u acetonu: modro obojenje  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  kompleksa .



**Objašnjenje:**  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  je kompleks velike konstante stabilnosti, stoga  $\text{Fe}^{3+}$  više nije slobodno i ne reagira s  $\text{SCN}^-$  (*Kodrnja i sur., 2006*).

**2)**

1. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 2 kapi KSCN u acetonu: crveno obojenje.
2. epruveta: 2 kapi probe  $\text{Co}^{2+}$  + 2 kapi KSCN u acetonu: modro obojenje.
3. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 2 kapi probe  $\text{Co}^{2+}$  + 7 kapi KSCN u acetonu: crveno obojenje.
4. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 2 kapi probe  $\text{Co}^{2+}$  + 4 kapi  $\text{SnCl}_2$  (0,25 M) + 5 kapi KSCN u acetonu: modro obojenje.



**Objašnjenje:** Nakon redukcije trovalentnog željeza kositrom, reducirano željezo više ne reagira s  $\text{SCN}^-$  što znači da je željezo maskirano (*Kodrnja i sur., 2006*).

3)

1. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 1 kap dimetilglioksima + 1 kap  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M): smeđi grudičast talog.

2. epruveta: 1 kap probe  $\text{Ni}^{2+}$  + 2 kapi dimetilglioksima + 2 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M): crveni talog.

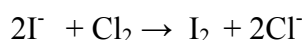
3. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 1 kap probe  $\text{Ni}^{2+}$  + 3 kapi dimetilglioksima + 2 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M): crvenkasto-smeđi talog.

4. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + 1 kap probe  $\text{Ni}^{2+}$  + malo krutog  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  ( $\text{K}_2\text{Na}$  – tartarat) + 1 kap dimetilglioksima + 2 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M): crveni talog  $\text{Ni}$ -dimetilglioksima.

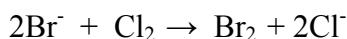
**Objašnjenje:**  $\text{Fe}^{3+}$  je maskiran u obliku vrlo stabilnog kompleksa (*Kodrnja i sur., 2006*).

4)

1. epruveta: 1 kap probe  $\text{I}^-$  + 1 kap  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3M) + 1 kap kloramina T + 15 kapi  $\text{CHCl}_3$  (kloroform): donji sloj kloroforma se oboji ljubičasto od izlučenog  $\text{I}_2$ .

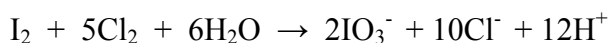


2. epruveta: 2 kapi probe  $\text{Br}^-$  + 1 kap  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M) + 1 kap kloramina T + 15 kapi  $\text{CHCl}_3$ : sloj kloroforma se oboji žuto od izlučenog  $\text{Br}_2$ .



3. epruveta: 2 kapi probe  $\text{I}^-$  + 2 kapi probe  $\text{Br}^-$  + 1 kap  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M) + 1 kap kloramina T + 10 kapi  $\text{CHCl}_3$ : sloj kloroforma se oboji ljubičasto. Polako dodavati kloramin T dok sloj kloroforma ne postane žuto-smeđi od  $\text{Br}_2$  koji se sad vidi jer je  $\text{I}_2$  prešao u bezbojni  $\text{IO}_3^-$ .

Napomena: potrebno je dobro protresti epruvetu.



**Objašnjenje:**  $\text{I}^-$  je maskiran daljnjom oksidacijom  $\text{I}_2$  u bezbojni  $\text{IO}_3^-$ .

#### 4.6. Demaskiranje

Demaskiranje je postupak kojim se maskirana sastavnica oslobađa iz svog maskiranog oblika te joj je omogućena sposobnost da sudjeluje u određenoj analitičkoj reakciji, dakle demaskiranje je proces inverzan maskiranju. Demaskiranje se općenito može provesti na nekoliko načina: promjenom pH, prevođenjem maskirajućeg agensa u nereaktivan oblik, reakcijama zamjene odnosno stvaranjem kompleksa veće stabilnosti, promjenom valentnog stanja središnjeg metalnog iona ili fizičkim odjeljivanjem liganda tj. maskirajućeg agensa (*Luterotti, 2011*). Najčešći način provođenja demaskiranja je da se doda neki drugi ion ili reagens koji s maskirajućim agensom daje kompleks veće konstante stabilnosti. Nakon demaskiranja, oslobođeni ion je moguće identificirati (*Kodrnja i sur., 2006*).

##### Pokusi:

###### 1)

1. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + malo krutog NaF do obezbojenja (suvišak NaF ostaje kao zamućenje ili bijeli talog) + 1-2 kapi KSCN u acetonu: nema obojenja (maskiranje  $\text{Fe}^{3+}$ ).

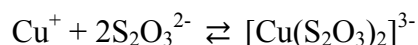
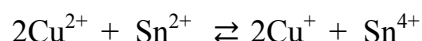
2. epruveta: 1 kap probe  $\text{Fe}^{3+}$  + malo krutog NaF + 2 kapi HCl (6 M) do žutog obojenja otopine + 2 kapi KSCN u acetonu: tamno-crveno obojenje (demaskiranje  $\text{Fe}^{3+}$ ).

**Objašnjenje:** zakiseljavanjem se razara bezbojni stabilni kompleks  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , pa  $\text{Fe}^{3+}$  može reagirati s  $\text{SCN}^-$  (*Kodrnja i sur., 2006*).

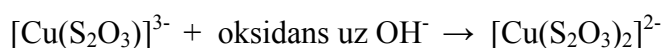
###### 2)

1. epruveta: 1 kap probe  $\text{Cu}^{2+}$  + 2 kapi  $\text{SnCl}_2$  (0,25 M) : obezboji se; dodati 4 kapi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,5 M) + 3 kapi PAN-a + 3 kapi  $\text{CHCl}_3$ : donji sloj kloroforma se oboji žuto do narančasto-smeđe (boja reagensa PAN-a) (maskiranje  $\text{Cu}^{2+}$ ).

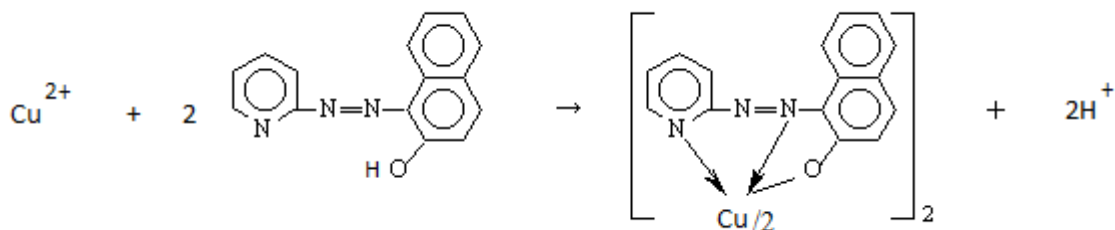
2. epruveta: 1 kap probe  $\text{Cu}^{2+}$  + 3 kapi  $\text{SnCl}_2$  (0,25 M) + 4 kapi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,5 M) + 3 kapi NaOH (2 M) + 5 kapi  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) + 3 kapi PAN-a + 3 kapi  $\text{CHCl}_3$ : donji sloj kloroforma se oboji intenzivno ljubičasto od Cu(II) – PAN kompleksa (demaskiranje  $\text{Cu}^{2+}$ ).



kompleks velike Ks



kompleks male Ks

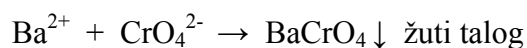
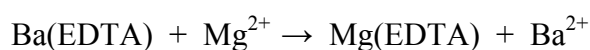
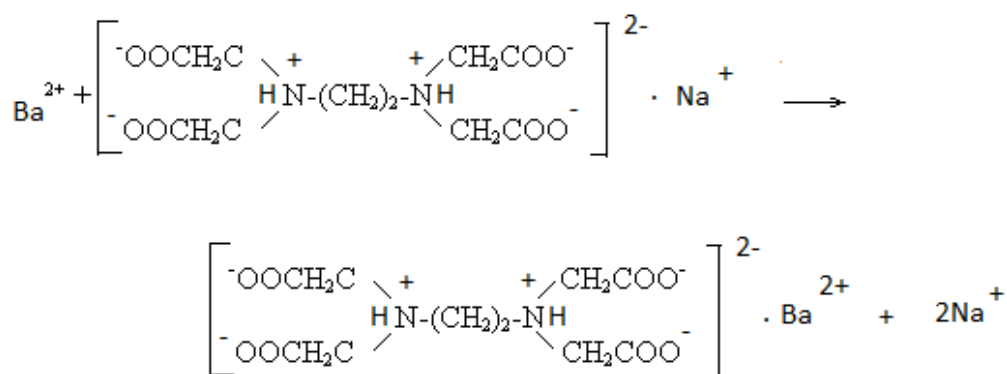


**Objašnjenje:**  $\text{Cu}^{2+}$  se obezboji zbog redukcije u  $\text{Cu}^+$  koji dodatkom  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  daje kompleks velike konstante stabilnosti sa  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pa je reakcija s PAN-om onemogućena (maskiranje  $\text{Cu}^{2+}$ ). U lužnatom mediju uz oksidans, Cu (I) se oksidira u Cu(II) koji sa  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ionom daje kompleks male konstante stabilnosti. Dodatkom PAN-a nastaje intenzivno ljubičasto obojeni kompleks s  $\text{Cu}^{2+}$  koji se ekstrahira u  $\text{CHCl}_3$  (demaskiranje  $\text{Cu}^{2+}$ ) (Kodrnja i sur., 2006).

3)

1. epruveta: 1 kap probe  $\text{Ba}^{2+}$  + 6 kapi EDTA (10 %) + 1 kap  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,25 M): ne nastaje talog (maskiranje  $\text{Ba}^{2+}$ ).

2. epruveta: 1 kap probe  $\text{Ba}^{2+}$  + 6 kapi EDTA (10 %) + 2 kapi  $\text{MgCl}_2$  (20 %) + 1 kap  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (30 %) + 2 kapi  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,25 M): blago zagrijati (3 min) - žuti talog (demaskiranje  $\text{Ba}^{2+}$ ).

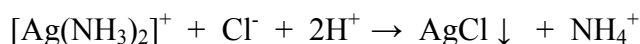


**Objašnjenje:**  $\text{Mg}^{2+}$  s EDTA stvara stabilniji kompleks pa oslobođeni  $\text{Ba}^{2+}$  može reagirati s osnovnim reagensom ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

4)

1. epruveta: 3 kapi probe  $\text{Ag}^+$  + 10 kapi  $\text{NH}_3$  (15 M): bezbojna otopina kompleksa; dodati 2 kapi  $\text{HCl}$  (2 M): ne nastaje talog (maskiranje  $\text{Ag}^+$ ).

2. epruveta: 3 kapi probe  $\text{Ag}^+$  + 10 kapi  $\text{NH}_3$  (15 M): bezbojna otopina kompleksa; dodati 35 kapi  $\text{HNO}_3$  (6 M) do slabo kisele reakcije uz plavi lakmus papir koji pocrveni (otopina se može zamutiti jer već dolazi do ponovnog taloženja klorida); dodati 2 kapi  $\text{HCl}$  (2 M): bijeli talog (demaskiranje  $\text{Ag}^+$ ).

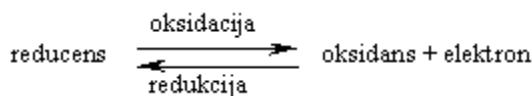


**Objašnjenje:** zakiseljavanjem se razara stabilni kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  pa  $\text{Ag}^+$  može reagirati s  $\text{Cl}^-$ .

#### 4.7. Redoks - reakcije

Vrste kemijskih reakcija u kojima se mijenja oksidacijski broj ili stupanj oksidacije reaktanata su redoks reakcije. U tim reakcijama dolazi do izmjene elektrona, jedan reaktant gubi elektrone dok ih drugi prima. Onoj tvari koja gubi elektrone oksidacijski broj se povećava, kažemo da se ta tvar oksidirala. Analogno tome, tvar koja je primila te elektrone oksidacijski broj se smanjio, odnosno ta se tvar reducirala. Iz navedenog vidimo da proces oksidacije tj. otpuštanja elektrona prati proces redukcije tj. primanja elektrona. Zato se takve reakcije skraćeno zovu redoks-reakcije. Reaktant koji omogućuje oksidaciju drugom spoju, odnosno prima od njega elektrone i sam se reducira nazivamo oksidacijsko sredstvo ili oksidans, dok reaktant koji omogućuje redukciju drugom spoju dajući mu svoje elektrone nazivamo redukcijsko sredstvo ili reducens (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Redoks reakcija se općenito može rasčlaniti na reakciju oksidacije i redukcije:



U ovoj jednadžbi odgovarajući sustav davanja i primanja elektrona naziva se reduktivno – oksidativni sustav (korespondirajući redoks par) ili redoks sustav. Broj primljenih i otpuštenih elektrona mora biti jednak (*Luterotti, 2011*).

Ako reducirani oblik redoks –sustava lakše prelazi u oksidirani, odnosno ako je manji afinitet za elektrone reduciranog oblika redoks–sustava, to je on jače redukcijsko sredstvo i obratno. Ako je veći afinitet za elektrone oksidiranog oblika redoks–sustava, to je on jače oksidacijsko sredstvo. To općenito znači da su metali zbog svoje male elektronegativnosti jaka redukcijska sredstva (elektronodonori), a nemetali zbog svoje velike elektronegativnosti jaka oksidacijska sredstva (elektronakceptori). Fluor je zbog svoje najveće elektronegativnosti najjače oksidacijsko sredstvo, dok su alkalijski metali najjača redukcijska sredstva (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Analogno konjugiranom kiselobaznom paru za svaki redoks par vrijedi: ako je oksidirani oblik redoks para jaki oksidans, reducirani oblik redoks para bit će slabi reducens i obratno (*Luterotti, 2011*). Što je viši stupanj oksidacije atoma to je on jači elektronakceptor, odnosno oksidacijsko sredstvo, a što je niži stupanj oksidacije atoma, to je on jači elektron donor, odnosno redukcijsko sredstvo (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Neka poznata oksidacijska sredstva su:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  i dr., a redukcijska:  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HJ}$ ... (*Luterotti, 2011*).

Redoks – reakcije se u analitičkoj kemiji često koriste za specifične reakcije identifikacije, jer su većina elemenata koji mogu postojati u više oksidacijskih stanja u različitim stupnjevima oksidacije različito obojeni. U tom slučaju kod izvođenja redoks–reakcija treba voditi računa o pH mediju, jer pojedini ioni mogu posjedovati više različito obojenih valentnih stanja ovisno o pH. Na primjer, ioni kroma su ovisno o pH različito obojeni: u kiselom može postojati kao trovalentni modrozeleni  $\text{Cr}^{3+}$  ili kao narančasti  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a u lužnatom postoji kao zeleni  $\text{CrO}_2^-$  (ili  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ), i kao šesterovalentni žuti  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Boja mangana se također mijenja u različitim oksidacijskim stanjima ovisno o pH, pa tako u kiselom postoji kao blijedo ružičast divalentni  $\text{Mn}^{2+}$ , četverovalentni smeđi  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , odnosno  $\text{MnO}_2$  u neutralnom i slabo alkalnom, kao šesterovalentni zeleni  $\text{MnO}_4^{2-}$  u alkalnom te kao sedmero-valentni ljubičast  $\text{MnO}_4^-$  u kiselom (*Kodrnja i sur., 2006*).

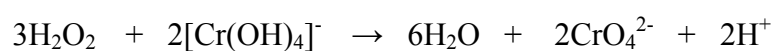
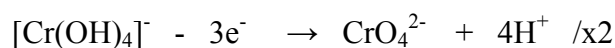
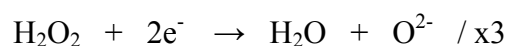
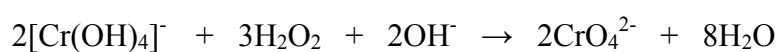
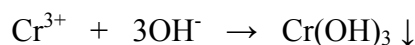


**Pokusi:****1)**

3 kapi probe  $\text{Cr}^{3+}$  + 1 kap  $\text{NaOH}$  (2 M): maslinasto-zeleni talog.

5 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M) : talog se otopi, zelena otopina.

Dodati najmanje 5 kapi  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) i zagrijavati do prestanka izlaženja mjehurića: žuta boja otopine zbog nastanka  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



zeleno

žuto

**2)**

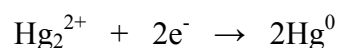
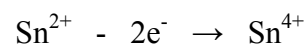
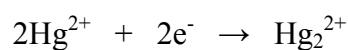
4 kapi probe  $\text{Hg}^{2+}$  + 1 kap  $\text{SnCl}_2$  (0,25 M): bijeli talog.

Dodati 8 kapi  $\text{SnCl}_2$ : počinje se izlučivati elementarna živa, pa talog posivi.

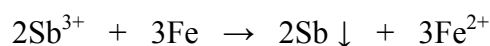


bijel

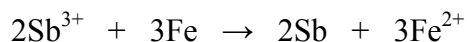
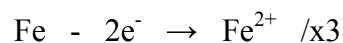
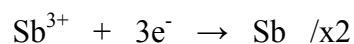
siv

**3)**

2 ml probe  $\text{Sb}^{3+}$  + Fe – čavlić; lagano kuhati: izlučuje se crni talog elementarnog Sb.

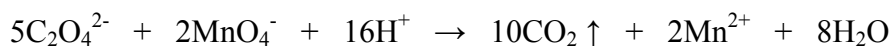


crn



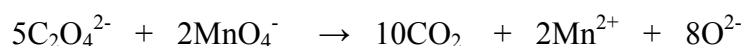
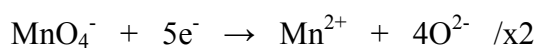
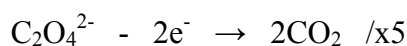
4)

3 kapi probe  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  + 1 kap  $\text{KMnO}_4$  (0,05 M) + 5 kapi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M) - blago zagrijavati do nestanka ljubičaste boje.



ljubičasto

bezbojno



#### 4.7.1 Disproporcioniranje

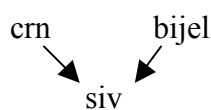
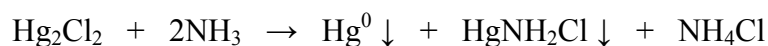
Ako se element nalazi u svom srednjem oksidacijskom stanju pod utjecajem određenih reagensa istovremeno se oksidira i reducira. Ta se pojava naziva disproporcioniranje, a najčešće se događa u reakcijama na jednovalentnu živu, koja se istovremeno oksidira u dvovalentnu i reducira u elementarnu (*Kodrnja i sur., 2006*).

#### Pokusi:

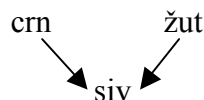
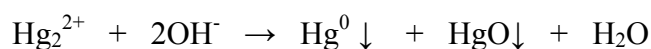
1)

3 kapi probe  $\text{Hg}_2^{2+}$  + 3 kapi  $\text{HCl}$  (2 M): bijeli talog kalomela  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Dodati 1 kap  $\text{NH}_4\text{OH}$  (6 M): talog posivi.



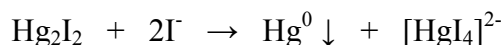
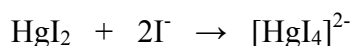
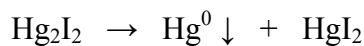
3 kapi probe  $\text{Hg}_2^{2+}$  + 1 kap NaOH (2 M): crni talog (žuti talog HgO se ne vidi).



3)

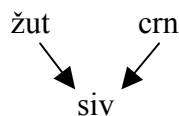
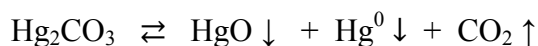
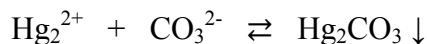
3 kapi probe  $\text{Hg}_2^{2+}$  + 1 kap KI (0,25 M): žutomaslinastozeleni talog.

Dodati 5 kapi KI (0,25 M): srebrnosivi talog elementarne žive.



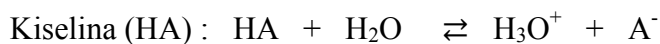
4)

3 kapi probe  $\text{Hg}_2^{2+}$  + 2 kapi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 M): svijetložuti talog koji zbog disproporcioniranja vrlo brzo prelazi u sivi talog (smijesa žutog  $\text{HgO}$  i crne elementarne žive).

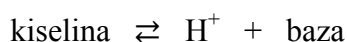


#### 4.8. Kiselo – bazne ravnoteže

Tijekom razvoja kemije koncept kiselina i baza se mijenjao (*Luterotti, 2011*). Potkraj 19. st. S. Arrhenius je definirao kiseline kao tvari koje u vodenoj otopini povećavaju koncentraciju oksonijevog ili vodikovog iona,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Kiseline otcjepljuju proton koji onda prelazi na molekulu vode, pa nastaje oksonijev ion. Za baze vrijedi obrnuti proces: one otapanjem u vodenoj otopini vežu proton iz molekule vode povećavajući koncentraciju hidroksilnih iona.

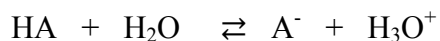


Početkom prošlog stoljeća J.N. Brønsted i J.M. Lowry dali su općenitu definiciju: kiselina je proton donor, a baza je proton akceptor. Dakle, kiseline su sve molekulske vrste koje mogu odcijepiti proton, pa se još nazivaju protonskim kiselinama. A kako su baze sve molekulske vrste koje mogu primiti proton, to vidimo da su baze one molekulske vrste koje nastaju odcijepljenjem protona od kiseline. Stoga postoji jednostavan odnos između kiseline i baze:

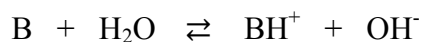


Iz ovog odnosa vidimo da svaka kiselina ima svoju odgovarajuću, odnosno konjugiranu bazu i obratno. Što je jača kiselina, odnosno što lakše otpušta proton, to je slabija njezina konjugirana baza i obratno. HCl je jaka kiselina, vrlo lako otpušta proton, stoga je njezina konjugirana baza  $\text{Cl}^-$  slaba baza. Obrnuti primjer je HCN koja je slaba kiselina, pa je  $\text{CN}^-$  jaka baza.

Kad promatramo ionizaciju kiseline i baze u vodenoj otopini prijelaz protona s kiseline na bazu se može ovako prikazati:



kiselina      baza              baza      kiselina



baza      kiselina      kiselina      baza

Dodamo li otopini jake kiseline otopinu jake baze, kiselost otopine opada, jer dodana lužina uklanja iz otopine kiseline vodikove ione. Ta reakcija spajanja kiseline i baze naziva se neutralizacija. Otopimo li u vodi sol jake kiseline i jake baze, na primjer NaCl, njezina otopina je neutralna (*Filipović i Lipanović, 1995*).

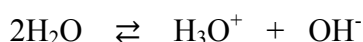
Nadalje, G.N. Lewis je dao još općenitiju definiciju za kiseline i baze: kiseline su tvari koje mogu primiti elektronski par, dok su baze tvari koje imaju elektronski par sposoban za stvaranje kovalentne veze. Ovom definicijom su obuhvaćene sve tvari koje sadrže atome ili

molekule s nepopunjenim elektronskim ljuskama i primjenjiva je na mnoge organske i anorganske reakcije u kojima proton nije uključen (*Luterotti, 2011*). Na primjer: bor -fluorid  $\text{BF}_3$  je kiselina koja reagira s  $\text{NH}_3$  kao bazom jer se na slobodan elektronski par dušika može vezati borov atom kojemu fali elektronski par (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Većina kiselo-baznih reakcija su reverzibilne ravnotežne reakcije, pa govorimo o kiselo-baznoj ravnoteži. To znači da se ravnoteža može pomicati u lijevo ili u desno, odnosno prema nastajanju reaktanata ili produkata ovisno o prisutnoj, dodanoj ili uklonjenoj količini reaktanata ili produkata. U protolitičkim reakcijama jedni od produkata su  $\text{H}^+$  ili  $\text{OH}^-$  ioni. Unošenjem tih istih iona izvana, ravnoteža se pomiče prema reaktantima. Dakle, ako u otopinu u kojoj se kao produkt izlučio  $\text{H}^+$  ion dodamo izvana  $\text{H}^+$  ione, ravnoteža će se pomaknuti prema reaktantima, tako da je potisnuto stvaranje produkata. Međutim, uklanjanjem  $\text{H}^+$  iona nekim pogodnim reagensom dolazi do kvantitativnog izlučivanja produkta.

#### 4.8.1.Hidroliza

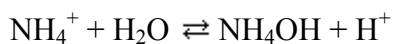
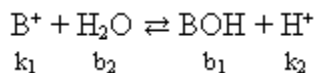
Soli koje se sastoje od aniona slabe kiseline ili kationa slabe baze prilikom otapanja u vodi sekundarno reagiraju s vodom. Ta se pojava naziva hidroliza. Produkti hidrolize mogu biti ili slabi elektroliti, ili teško topljivi spojevi (*Kodrnja i sur., 2006*). Uzrok hidrolize leži u samoj disocijaciji vode:



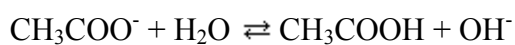
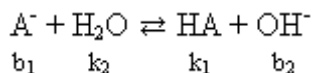
Anion slabe kiseline ili kation slabe baze soli reagira s molekulom vode dajući molekulu slabe kiseline, odnosno slabe baze i pri tom se oslobađaju  $\text{OH}^-$  ili  $\text{H}^+$  ioni. Ako se iz ravnotežnog sustava vode veže  $\text{OH}^-$  ion, mora se povećati disocijacija vode da bi ionski produkt ostao nenarušen, dakle hidroliza je protolitička reakcija. Hidroliza koja je uvjetovana vezanjem  $\text{H}^+$  iona pokazuje suvišak  $\text{OH}^-$  iona, pa otopina reagira alkalno i obratno. Pomak ravnoteže ionizacije vode ovisi o jakosti kiseline ili baze koje stvaraju sol, o proton akceptorskim svojstvima slabe baze, odnosno proton donorskim svojstvima slabe kiseline iz kojih nastaje sol.

Hidroliza kao protolitički proces dovodi do stvaranja nove kiseline i nove baze (*Luterotti, 2011*).

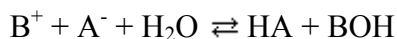
a) kod soli jake kiseline i slabe baze (npr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) vrijedi:



b) kod soli jake baze i slabe kiseline (npr.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) vrijedi:



Ako hidroliziraju soli slabe baze i slabe kiseline ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) nastaje slaba baza i slaba kiselina, pa se bitno ne mijenja koncentracija  $\text{H}^+$  ili  $\text{OH}^-$  (*Kodrnja i sur., 2006*).



Jakost hidrolize izražava se stupnjem hidrolize. Stupanj hidrolize je omjer broja hidroliziranih molekula u odnosu na ukupni broj molekula u otopini, stoga je najjača hidroliza soli slabe baze i slabe kiseline.

Hidroliza ovisi o: vrsti soli, koncentraciji soli i temperaturi. Stupanj hidrolize je veći uz nižu koncentraciju soli i uz višu temperaturu.

Primjeri soli koje hidroliziraju lužnato :  $\text{KCN}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{KNO}_2$  itd.

Primjeri soli koje hidroliziraju kiselo :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  itd.

Soli jakih baza i jakih kiselina ne hidroliziraju, npr.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  (*Luterotti, 2011*).

### **Pokusi:**

#### **1)**

3 kapi probe  $\text{Sb}^{3+}$  + 3 kapi  $\text{H}_2\text{O}$  dest.: bijeli hidrolizni talog.

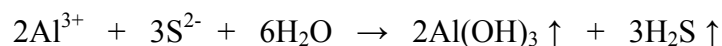
Dodati 3 kapi  $\text{HCl}$  (2 M): otapa se.

Dodati 3 kapi  $\text{H}_2\text{O}$  dest. ponovo bijeli hidrolizni talog.



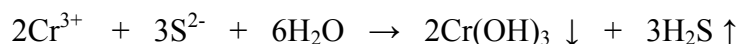
2)

3 kapi probe  $\text{Al}^{3+}$  + 2 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : zbog hidrolize bijeli talog  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i miris na  $\text{H}_2\text{S}$ .



3)

3 kapi probe  $\text{Cr}^{3+}$  + 2 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : zbog hidrolize zeleni talog  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  i miris na  $\text{H}_2\text{S}$ .

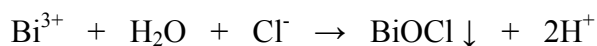


4)

3 kapi probe  $\text{Bi}^{3+}$  + 8 kapi  $\text{H}_2\text{O}$  dest.: bijeli hidrolizni talog.

Dodati 5 kapi  $\text{HCl}$  (2 M): otapa se.

Dodati 15 kapi  $\text{H}_2\text{O}$  dest.: ponovno bijeli hidrolizni talog.



#### 4.8.2.pH indikatori

Koncentracija  $\text{H}^+$  iona izražava se kao pH (negativan logaritam koncentracije vodikovih iona), a koncentracija  $\text{OH}^-$  kao pOH (negativan logaritam koncentracije hidroksilnih iona). Za provjeru kiselosti ili bazičnosti otopine koriste se pH-indikatori (*Kodrnja i sur., 2006*). To su organske boje koje imaju karakter slabe kiseline ili baze, a sadrže kromoforne skupine (kinoidne ili azo). Ovisno o pH medija prisutne su u nedisociranom ili ionskom obliku koji su različito obojeni, jer promjenom kiselosti otopine dolazi i do pregradnje jedne kromoforne skupine u drugu (*Luterotti, 2011*). Indikatori se mogu primjenjivati kao alkoholne otopine ili kao indikator papiri. Ovisno o jačini kiseline i baze nastaje neutralizacija kod drugog pH, pa se za praćenje pomicanja kiselo-bazne ravnoteže koristi onaj indikator koji pokazuje promjenu boje upravo u tom pH području (tablica 3) (*Kodrnja i sur., 2006*).

**Tablica 3: Neki poznati pH indikatori**

Indikator	Boja u kiselom	pH raspon	Boja u bazičnom
Metilno crvenilo	crvena	4,2-6,3	žuta
Bromtimol modrilo	žuta	6,0-7,6	plava
Fenolftalein	bezbojna	8,2-10,0	ljubičasta
Lakmus	crvena	4,5-8,3	plava
Metiloranž	crvena	3,1-4,4	žuta
Fenol crveno	žuta	6,6-8,8	crvena
Bromfenol plavo	žuta	3,0-4,6	plava

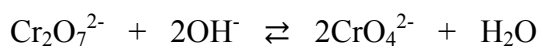
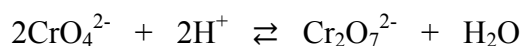
(Preuzeto sa <https://www.google.hr/search?q=ph+indicator...> i prilagođeno)

### **Pokusi:**

**1)**

4 kapi probe  $\text{CrO}_4^{2-}$  + 3 kapi HCl (2 M): narančasta boja.

Dodati 4 kapi NaOH (2 M): vraća se ponovno žuto obojenje.



**2)**

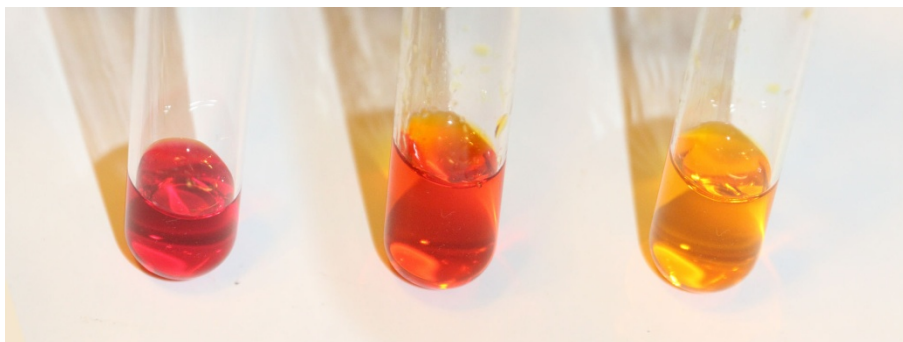
Oko 1 ml probe HCl + 1 kap metilnog crvenila: crveno obojenje (kisela otopina).

Dokapavati NaOH (2 M) do pojave žute boje indikatora (lužnata otopina); dodati 1 kap HCl (2 M): ponovno se vraća crvena boja (kisela otopina) (slika 7).



jako disocirana sol





Slika 7: Obojenje metilnog crvenila pri različitim pH (preuzeto s [https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl\\_red#/media/File:Color...](https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_red#/media/File:Color...) i prilagođeno)

3)

Oko 1 ml probe HCl + 1 kap bromtimol modrila: narančasto-žuto obojenje (kisela otopina).

Dokapavati NaOH (2 M) do pojave modre boje indikatora (lužnata otopina); dodati 1 kap HCl (2 M): ponovno se vraća narančasto-žuta boja (kisela otopina) (slika 8) – isto kao prethodna reakcija 2).



Slika 8 : Obojenje bromtimol modrila pri različitim pH (preuzeto s <https://www.google.hr/search?hl=hr&tbm=isch&q=bromtimol...> i prilagođeno)

4)

Oko 1 ml probe CH<sub>3</sub>COOH: uroniti stakleni štapić u otopinu i dodirnuti modri lakmus papir: lakmus papir pocrveni zbog kisele reakcije.

Dokapavati NaOH (2 M) do promjene boje lakmus papira u modro (lužnata reakcija); dodati 3 kapi CH<sub>3</sub>COOH (2 M): lakmus papir pocrveni (kisela reakcija).



#### 4.8.3. Uloga pufer otopina

Najvažnija primjena kiselo-baznih sustava su puferi. To su otopine koje sadrže slabu kiselinu i njenu odgovarajuću sol (konjugiranu bazu) ili slabu bazu i njezinu sol (konjugiranu kiselinu), a imaju svojstvo održavanja konstantnog pH (*Luterotti, 2011*). Održavanje konstantnog pH je moguće jer prisutnost istoimenog iona u soli jako potiskuje ionako slabu disocijaciju slabe kiseline ili baze, pa ako se u puferiranu otopinu doda mala količina kiseline ili baze ne dolazi do promjene pH, jer se neutralizira dio slabe kiseline ili baze iz pufera uz istovremeno nastajanje odgovarajuće soli, tako da se koncentracija  $H^+$  ili  $OH^-$  neznatno promijeni (*Kodrnja i sur., 2006*).

Velika je uloga pufer otopina u analitičkoj kemiji, u postupcima odjeljivanja, određivanja i dokazivanja, za održavanje konstantnog pH, u reakcijama u kojima se oslobađaju  $H^+$  i  $OH^-$ . Podešavanjem pH može se poboljšati selektivnost neke reakcije (*Luterotti, 2011*). Primjer je odjeljivanje kationa III od IV analitičke skupine gdje se kao skupinski reagens za taloženje samo kationa III skupine primijenjuje amonijačni pufer ( $NH_4OH/NH_4Cl$ ), koji održava pH približno oko 7. Za postizanje ovog pH pufer mora sadržavati relativno puno  $NH_4Cl$ , a tek neznatno  $NH_4OH$  ( $[NH_3]/[NH_4^+] = 1 : 100$ ). Tako možemo kvantitativno istaložiti  $Al^{3+}$  (III. skupina), dok se  $Zn^{2+}$  (IV. skupina) neće taložiti.

Pufer otopine su važne i kod taloženja  $Ba^{2+}$  sa  $K_2Cr_2O_7$ . Produkt reakcije je  $BaCrO_4$ , a oslobađaju se i  $H^+$ . Kako je  $BaCrO_4$  topljiv u razrijeđenim kiselinama talog ne može nastati u prisutnosti  $H^+$ . Međutim  $BaCrO_4$  nije topljiv u  $CH_3COOH$ , pa se u reakciji dodaje sol  $CH_3COONa$  koja dobro disocira:



Oslobodeni acetatni ion veže prethodnom reakcijom stvoreni  $H^+$  u slabo disociranu kiselinu  $CH_3COOH$  u čijoj je prisutnosti moguće taloženje  $BaCrO_4$  (*Kodrnja i sur., 2006*).



**Pokusi:****1)**

1. epruveta: 30 kapi H<sub>2</sub>O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): crveno obojenje.

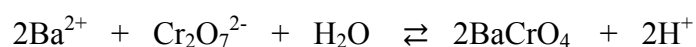
2. epruveta: 30 kapi probe acetatnog pufera (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa) + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): ostaje narančasto obojenje.

3. epruveta: 30 kapi H<sub>2</sub>O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): žuto obojenje.

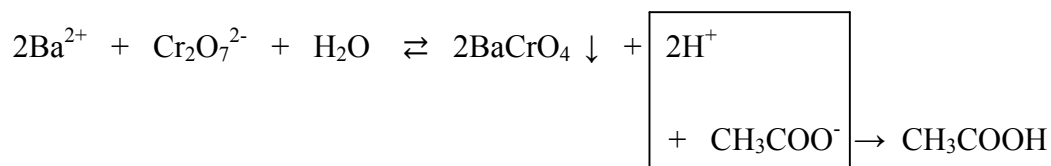
4. epruveta: 30 kapi probe acetatnog pufera (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa) + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): ostaje narančasto obojenje.

**2)**

3 kapi probe Ba<sup>2+</sup> + 1 kap K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,125 M): nema taloga, ostaje žuta otopina.

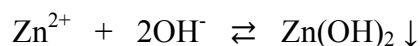


Dodati 3 kapi CH<sub>3</sub>COONa (1 M): žuti talog.

**3)**

1. epruveta: 3 kapi probe Zn<sup>2+</sup> + 15 kapi NH<sub>4</sub>Cl (2 M) + 5 kapi NH<sub>4</sub>OH (2 M): nema taloga.

2. epruveta: 3 kapi probe Zn<sup>2+</sup> + 1 kapi NH<sub>4</sub>OH (2 M): bijeli talog.



4)

1. epruveta: 30 kapi H<sub>2</sub>O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): crveno obojenje.

2. epruveta: 30 kapi probe amonijačnog pufera (NH<sub>4</sub>OH/ NH<sub>4</sub>Cl) + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): ostaje žuto obojenje.

3. epruveta: 30 kapi H<sub>2</sub>O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): žuto obojenje.

4. epruveta: 30 kapi amonijačnog pufera + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): ostaje žuto obojenje.

#### 4.8.4. Amfoternost

Spojevi koji se u prisutnosti kiselina ponašaju kao baze, a u prisutnosti baza kao kiseline nazivaju se amfoterni spojevi. Svojstvo amfoternosti pojavljuje se kod spojeva čija je veza između središnjeg atoma i kisika u općenitom spoju B-O-H približno iste polarnosti kao i veza O-H, pa uz određene uvjete može doći do heterolitičkog cijepanja jedne ili druge veze. Takva svojstva pokazuju neki hidroksidi, i to najčešće elemenata koji se nalaze u sredini periodnog sustava, npr. Al(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, zatim neki sulfidi, oksidi, itd. (*Luterotti, 2011*).

Amfoterno svojstvo pokazuje molekula vode (može primati i otpuštati protone):



Također, ioni višebazičnih kiselina nastali njihovom stupnjevitoj disocijacijom imaju amfoterna svojstva:



gdje se u prvoj reakciji  $\text{HCO}_3^-$  ponaša kao baza, a u drugoj kao kiselina (*Kodrnja i sur., 2006*).

Amfoterna svojstva se u analitičkoj kemiji često koriste pri dokazivanju ili odjeljivanju iona npr. kod odjeljivanja kationa III skupine, odjeljivanja sulfida IIa i IIb podskupine. Aluminij i krom se odjeljuju od željeza u suvišku NaOH: pri tom nastaju  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  i  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  dok  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zaostaje kao crveno-smeđi talog. Sulfidi kationa IIb podskupine [As(III), Sb(III), Sn (II/IV)] imaju amfoterni karakter te se selektivno otapaju u  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  uz zagrijavanje dajući otopinu koja sadrži sulfosoli i tako se odvajaju od sulfida IIa podskupine. Kasnije se dodatkom kiseline ponovno regeneriraju netopljivi sulfidi (*Luterotti, 2011*).

### **Pokusi:**

#### **1)**

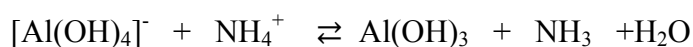
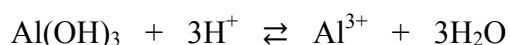
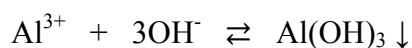
3 kapi probe  $\text{Al}^{3+}$  + 1 kap NaOH (2 M): bijeli želatinozni talog.

Dodati 4 kapi HCl (2 M): otopi se.

Dodati 9 kapi NaOH (2 M): ponovno bijeli talog  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Dodati još 3 kapi NaOH (2 M): opet se otopi.

Ako se doda još 12 kapi  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 M) - (potrebno je podesiti pH između 7 – 8); uz zagrijavanje se izlučuje bijeli talog  $\text{Al}(\text{OH})_3$  za razliku od Zn.



#### **2)**

3 kapi probe  $\text{Zn}^{2+}$  + 1 kap NaOH (2 M): bijeli talog.

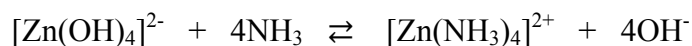
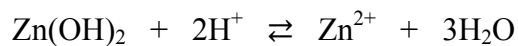
Dodati 1 kap HCl (2 M): otopi se.

Dodati 4 kapi NaOH (2 M): ponovno bijeli talog  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Dodati još 4 kapi NaOH (2 M): opet se otopi.

Ako se doda 8 kapi  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 M): uz zagrijavanje se ne izlučuje bijeli talog  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  za razliku od Al.





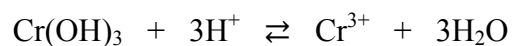
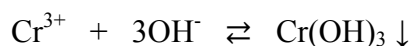
3)

5 kapi probe  $\text{Cr}^{3+}$  + 2 kapi NaOH (2 M): maslinastozeleni talog.

Dodati 2 kapi HCl (2 M): otopi se.

Dodati 2 kapi NaOH (2 M): ponovno nastaje talog  $\text{Cr(OH)}_3$ .

Dodati još 2 kapi NaOH: opet se otopi; zelena otopina.



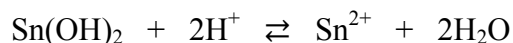
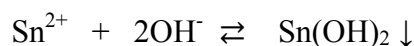
4)

10 kapi probe  $\text{Sn}^{2+}$  + 4 kapi NaOH (2 M): bijeli talog.

Dodati 3 kapi HCl (2 M): otopi se.

Dodati 9 kapi NaOH (2 M): ponovno bijeli talog  $\text{Sn(OH)}_2$ .

Dodati još 5 kapi NaOH: opet se otopi.



#### 4.9. Ispitivanje topljivosti anorganskih soli

Topljivost neke tvari u danom otapalu definira se kao maksimalna količina čvrste tvari koja se uz dane uvjete može otopiti u određenoj količini otapala i koja pri tome daje zasićenu otopinu.

Količina tvari koja se otapa u nekom otapalu je ograničena i ona prvenstveno ovisi o vrsti otapala, vrsti otopljene tvari i o temperaturi.

Kada se općenito pristupa ispitivanju topljivosti krutog uzorka, to se radi na način da se uzme mali dio krute probe u epruvetu, doda neko otapalo te se uz lagano protresivanje pričekava dok se krutina ne otopi. Važno je naglasiti da se ne uzme previše probe, a premalo otapala, te da je potrebno pričekati neko vrijeme, jer se neke tvari polagano otapaju. Kod ispitivanja nepoznatog uzorka redoslijed otapanja, odnosno odabiranja pogodnog otapala mora uvijek biti isti. Ako je ispitivana tvar pojedinačna sol onda se svaki puta uzme novi, mali dio uzorka i doda novo otapalo. Ako je analizirani uzorak smjesa soli onda se uzme mali dio ispitivane tvari (reprezentativni uzorak), i po redu ispituje topljivost, ali tako da se prethodno otapalo oddekantira, a kruti ostatak pokuša otopiti u idućem otapalu. Svaka se od tako dobivenih otopina ispituje na kation i anion da se ustanovi koje su soli bile prisutne.

Redoslijed otapala za ispitivanje topljivosti: hladna voda, vruća voda, razrijeđene kiseline, koncentrirane kiseline, zlatotopka (konc. HCl i konc. HNO<sub>3</sub> u volumnom omjeru 3 : 1) i raščinjavanje netopljivog ostatka (*Kodrnja i sur., 2006*).

Voda je najpogodnije otapalo, jer je neutralna i ne sadrži ione koji mogu smetati za vrijeme analize. Zbog toga se topljivost uzorka najprije ispituje u vodi. Velik broj soli je topljiv u vodi.

Od kiselina najčešće se koriste kloridna i nitratna. Kloridna kiselina otapa soli koje sadrže anione slabih kiselina npr. karbonate, hidrokside, fosfate, dok nitratna kiselina otapa teže topljive soli oksidacijom jednog od iona soli, npr. otapanje teško topljivih sulfida oksidacijom sulfidnog iona u elementarni sumpor.

Zlatotopka ima slično djelovanje kao nitratna kiselina, ali je njezina oksidacijska moć jača. Oksidacijsko djelovanje zlatotopke temelji se na stvaranju elementarnog klora redoks reakcijom između Cl<sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, koji onda oksidira neki od iona u soli prevodeći ga u topljivi oblik.

Raščinjavanje je proces taljenja uzorka pomiješanog s nekim sredstvom za taljenje, pri tom na visokoj temperaturi kemijski reagiraju spojevi tj. ioni u uzorku i sredstvo za taljenje stvarajući nove spojeve koji su topljivi u vodi ili kiselinama. Od sredstava za raščinjavanje najčešće se koriste od lužnatih Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + S, a od kiselih KHSO<sub>4</sub>.

Ispitivanje topljivosti uzorka u analitičkoj kemiji važno je zbog mogućnosti otapanja i pripreme uzorka za sistemsku analizu, ali je bitno i za dokazivanje. Podatak o topljivosti može ukazati na određenu tvar ili više tvari prisutne u uzorku, ili može pomoći da se neke tvari isključe i time smanji broj iona koje tijekom analize treba ispitati (*Eškinja i Šoljić, 1984*).

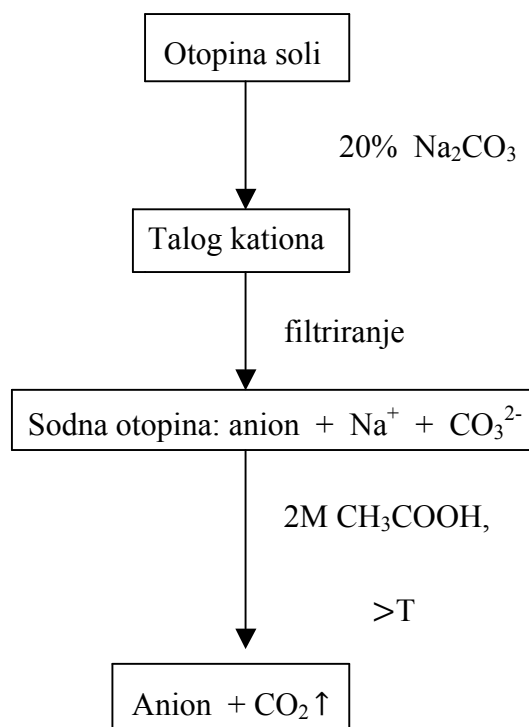
### **Pokusi:**

**Uzorci krutih soli topljivih u vodi:**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$

Nakon otapanja soli u vodi, izvode se reakcije identifikacije kationa. Zatim se ispituje topljivost nastalih taloga. Prije identifikacije aniona potrebno je ukloniti kation pripremom sodne otopine, jer kationi smetaju dokazivanju aniona.

Sodna otopina se izradi na način da se u dio ispitivane otopine soli dodaje toliko  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (20 %) dok se sav kation ne istaloži. Dobiveni talog se odfiltrira, a nastala otopina koja sadrži ispitivani anion te  $\text{Na}^+$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  ione se naziva sodna otopina.  $\text{CO}_3^{2-}$  smeta izvođenju reakcija na anione sa skupinskim reagensima jer s njima daje talog, pa ga je potrebno istjerati iz otopine dodavanjem  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2 M) (5 do 6 kapi) uz blago zagrijavanje do prestanka izlaženja mjehurića  $\text{CO}_2$  (slika 9). Nakon toga se skupinskim reagensima ispita kojoj skupini anion pripada i tada se pristupa identifikaciji aniona karakterističnim reakcijama (*Kodrnja i sur., 2006*).



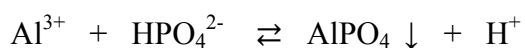


Slika 9: Shematski prikaz pripreme sodne otopine za dokazivanje aniona

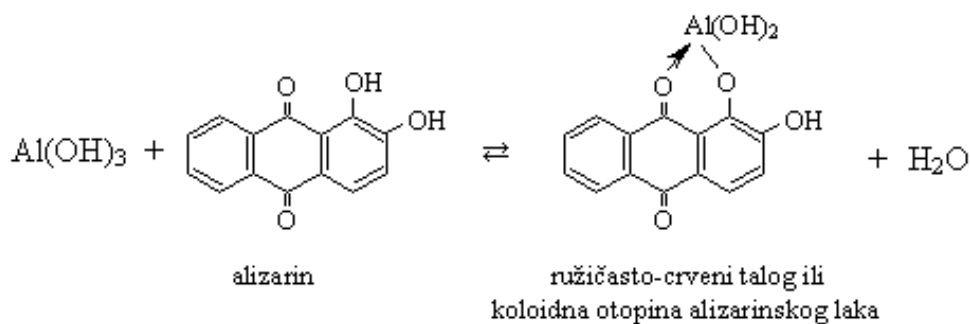


### Dokazivanje kationa: $\text{Al}^{3+}$

**1)** 3 kapi probe + 4 kapi  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M): bijeli želationzni talog topljiv u kiselinama (2 M HCl) i lužinama (2 M NaOH).



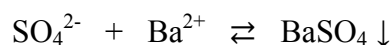
**2)** *Karakteristična reakcija:* 1 ml probe (oko 17 kapi) + 3 kapi alizarina S + 12 kapi  $\text{NH}_3$  (15 M) do mirisa, odnosno do promjene boje alizarina u ljubičastu; oprezno dodavati do 8 kapi  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2 M) do nestanka mirisa na amonijak tj. do nestanka ljubičaste boje: ružičasto-crveni talog ili koloidna otopina alizarinskog laka.



### Dokazivanje aniona: $\text{SO}_4^{2-}$

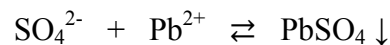
Prvo se pripremi sodna otopina, a talog odfiltrira (cijeli postupak vidjeti na str. 44).

1) 3 kapi probe + 2 kapi  $\text{Ba(NO}_3)_2$  (0,5 M): bijeli talog



netopljiv u  $\text{HCl}$  (2 M) i  $\text{HNO}_3$  (3 M).

2) 5 kapi probe + 3 kapi  $\text{Pb(CH}_3\text{COOH)}_2$  (0,5 M): bijeli talog



topljiv u  $\text{NaOH}$  (6 M) i  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (3 M, 30 %); netopljiv u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konc.).



### Dokazivanje kationa: $\text{Pb}^{2+}$

1) 1 kap probe + 1 kap  $\text{HCl}$  (2 M): bijeli kristalinični talog



topljiv u vrućoj vodi, a hlađenjem (epruvetu staviti pod tekuću vodu) se ponovno izlučuje u obliku bijelih iglica i to samo iz koncentriranih otopina (slika 10).

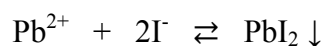


Slika 10: Talog olovljevog klorida (preuzeto s [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\(II\)\\_chloride#/media/File:PbCl2precipitate.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_chloride#/media/File:PbCl2precipitate.jpg) i prilagođeno)

Topljiv je u HCl konc. uz nastajanje kompleksnog iona.

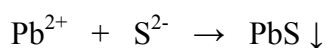


**2)** 1 kap probe + 1 kap KI (0,25 M): žuti talog

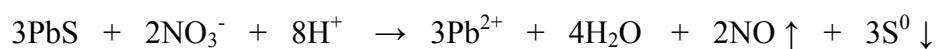


topljiv u vrućoj vodi, a hlađenjem se ponovno izlučuje u obliku zlatno-žutih kristalića.

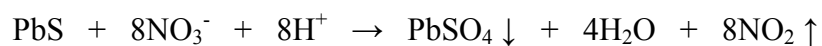
**3)** 3 kapi probe + 1 kap  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,5 M) ( $\text{H}_2\text{S}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ): crni talog



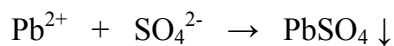
djelomično topljiv u vrućoj  $\text{HNO}_3$  (3 M) uz oksidaciju  $\text{S}^{2-}$  do elementarnog  $\text{S}^0$ .



Otapanjem u konc.  $\text{HNO}_3$  oksidira se  $\text{S}^{2-}$  u  $\text{SO}_4^{2-}$ , pa se nakon razrijeđenja izluči  $\text{PbSO}_4$  kao bijelo zamućenje (talog).

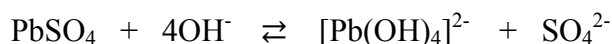


**4)** *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M): bijeli talog.

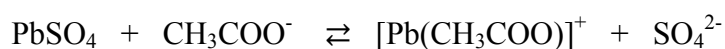


Talog pokazuje amfoteran karakter jer je topljiv u koncentriranim kiselinama i jakim lužinama. Otapa se u koncentriranoj HCl.

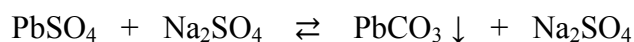
Otapanjem s jakim lužinama nastaje kompleksni ion (plumbit-ion).



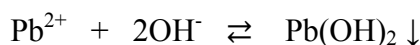
Zakiseljavanjem se opet stvara  $\text{PbSO}_4$ . Za maskiranje  $\text{Pb(II)}$  – iona je važno da je  $\text{PbSO}_4$  topljiv u vrućim koncentriranim otopinama amonijeva acetata i tartarata uz nastajanje stabilnih kompleksa.



Kuhanjem s koncentriranim  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prelazi u  $\text{PbCO}_3$  topljiv u  $\text{HNO}_3$ , ako se prethodno filtriranjem odstrani  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**5)** 3 kapi probe + 1 kap NaOH (2 M): bijeli talog



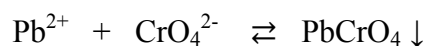
topljiv u kiselini HCl (12 M) i u suvišku hidroksida (amfoteran hidroksid) uz nastajanje kompleksa:



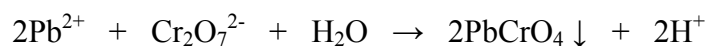
Taloženjem s  $\text{NH}_3$  također nastaje  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  koji nije topljiv u suvišku reagensa.

**6)** *Karakteristična reakcija:*

a) 3 kapi probe + 1 kap  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,25 M): žuti talog



b) 3 kapi probe + 1 kap  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,125 M): žuti talog.



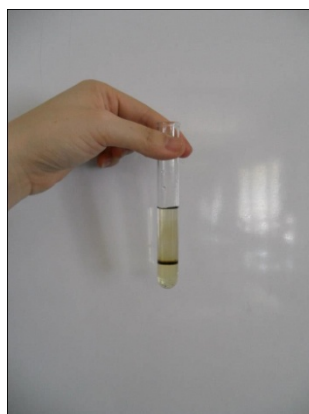
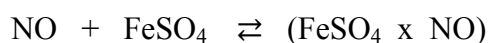
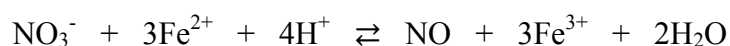
Pri reakciji nastaje  $H^+$  koji smeta potpunom taloženju  $PbCrO_4$ , jer je on topljiv u razrijeđenim kiselinama (i hidroksidima). Zbog toga se  $H^+$  uklanja iz otopina dodatkom  $CH_3COONa$  (oko 10 kapi) pri čemu nastaje pufer ( $CH_3COOH/CH_3COONa$ ).

### Dokazivanje aniona: $NO_3^-$

Izrada sodne otopine (str. 44).

**1) Karakteristična reakcija:** 10 kapi probe + 4 kapi  $H_2SO_4$  (3 M) + 10 kapi  $FeSO_4$  (0,5 M); oprezno podlijevati po stijenkama ukoso nagnute epruvete  $H_2SO_4$  konc.

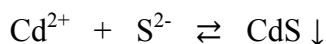
**Važna napomena:** treba dodati upola manje volumena  $H_2SO_4$  konc., nego što se već nalazi u epruveti i pričekati nekoliko sekundi. Na dodirnoj površini između 2 sloja vidi se smeđi prsten (slika 11).



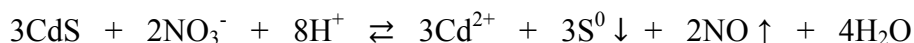
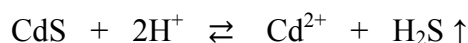
Slika 11 : Karakteristična reakcija dokazivanja nitratnog iona (preuzeto s [https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate\\_test#/media/File:Brown\\_Ring\\_Test\\_in\\_Sam\\_Tet.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate_test#/media/File:Brown_Ring_Test_in_Sam_Tet.jpg) i prilagođeno)

**Dokazivanje kationa:  $\text{Cd}^{2+}$** 

1) 3 kapi probe + 5 kapi tioacetamida (1 M) uz jako zagrijavanje: žuti talog



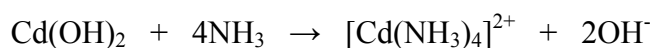
topljiv u razrijeđenjim kiselinama ( $\text{HCl}$  2 M), netopljiv u alkalnim sulfidima  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Otapanjem u jakim kiselinama kojima je koncentracija veća od 0,3M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M), razvija se  $\text{H}_2\text{S}$ , a u 6 M  $\text{HNO}_3$  se otapa uz izlučivanje  $\text{S}^0$ .



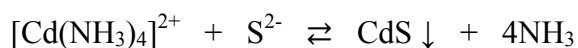
2) 3 kapi probe + 2 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): bijeli talog netopljiv u suvišku.



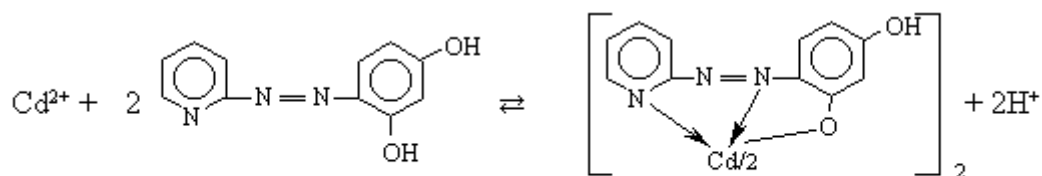
3) 3 kapi probe + 1 kap  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M): bijeli talog hidroksida koji se otopi u suvišku  $\text{NH}_3$  uz nastajanje kompleksnog iona.



Iz ove otopine se taloži žuti  $\text{CdS}$  dodatkom tioacetamida (1 M):



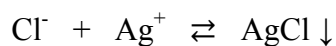
4) 1 kap probe + 1 kap acetatnog pufera ( $\text{pH}=5$ ) + 2 kapi PAR-a (piridil-azo-rezorcinol): narančasta otopina. Dodati 10 kapi amilnog alkohola: gornji organski sloj se oboji svijetlo ružičasto.



### Dokazivanje aniona: $\text{Cl}^-$

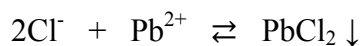
Izrada sodne otopine (str. 44).

1) 3 kapi probe + 1kap  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M): bijeli sirasti talog



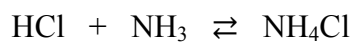
topljiv u  $\text{NH}_3$  (15M),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,5 M).

2) 3 kapi probe + 2 kapi  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0,5 M): bijeli talog



djelomično topljiv u vrućoj vodi (zamućenje), a hlađenjem se opet izlučuje u obliku bijelih iglica.

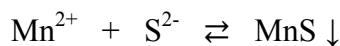
3) *Karakteristična reakcija:* u porculansku zdjelicu staviti oko 1 ml probe, upariti do suha. Dodati 5 do 6 kapi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konc. i iznad zdjelice držati otvorenu bocu s  $\text{NH}_3$ : razvijaju se bijele pare  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**$\text{MnSO}_4$**

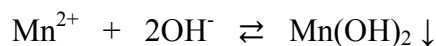
### Dokazivanje kationa: $\text{Mn}^{2+}$

1) 3 kapi probe + 1 kap  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : putenast talog



topljiv u kiselinama, u 6 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  djelomično. Zagrijavanjem prelazi u zelenu modifikaciju.

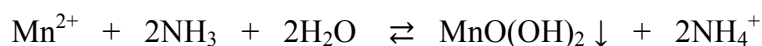
2) 3 kapi probe + 2 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): bijeli talog.



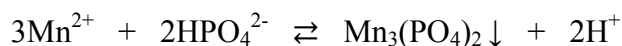
Na zraku oksidira u smeđi talog  $\text{Mn}(\text{IV})$ , meta-manganastu kiselinu.



3) U odsutnosti  $\text{NH}_4^+$  soli (ta sol smanjuje koncentraciju  $\text{OH}^-$ )  $\text{NH}_3$  taloži bijeli talog hidroksida koji se ponaša jednako kako je opisano u reakciji 2): 5 kapi probe + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M).



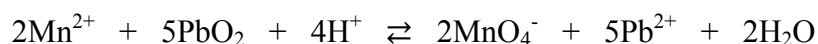
4) 3 kapi probe + 2 kapi  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M): bijeli talog



topljiv u  $\text{HCl}$  (2 M), u  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (6 M). U prisutnosti  $\text{NH}_4^+$  soli nastaje ružičast ljuskast talog koji brzo nestane.



5) *Karakteristična reakcija*: 2 kapi probe + oko 1 ml  $\text{HNO}_3$  (16 M, konc) + na vrhu noža  $\text{PbO}_2$ , prokuhati, razrijedi s 2 ml i pustiti da se suvišni  $\text{PbO}_2$  slegne: ljubičasta boja otopine.



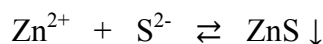
**Dokazivanje aniona:**  $\text{SO}_4^{2-}$  (pogledati na str. 46).



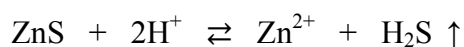


**Dokazivanje kationa: Zn<sup>2+</sup>**

**1)** 5 kapi probe + 1 kap (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S: bijeli talog

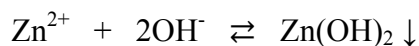


topljiv u HCl (0,1 M razr.) i ostalim kiselinama.



Dio ZnS zaostane kao koloidna otopina koja se zagrijavanjem u NH<sub>4</sub><sup>+</sup> soli koagulira.

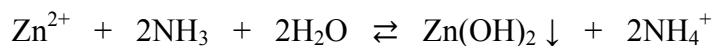
**2)** 5 kapi probe + 1 kap NaOH (2 M): bijeli želatinozni talog



topljiv u suvišku hidroksida jer nastaju kompleksni ioni:

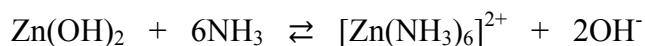


**3)** U odsutnosti NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - soli, NH<sub>3</sub> taloži bijeli talog hidroksida: 5 kapi probe + 1 kap NH<sub>3</sub> (15 M)



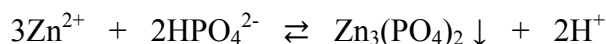
topljiv u otopinama NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - soli jer u njima postoji ravnoteža: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ⇌ NH<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>

lako topljiv u suvišku NH<sub>3</sub>, jer nastaje kompleksni ion:



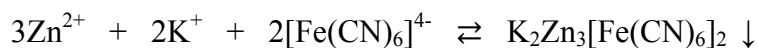
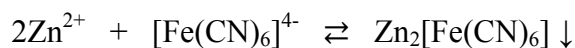
4) 5 kapi probe + 2 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1 M): bijeli talog cinkova bazičnog karbonata različitog sastava topljiv u suvišku reagensa uz nastajanje  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

5) 3 kapi probe + 2 kapi  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M): bijeli talog

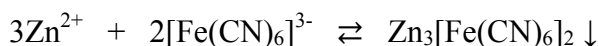


topljiv u kiselinama ( $\text{HCl}$  2M) i  $\text{NH}_3$  (15 M).

6) *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,05 M): zelenkastomodri talog, netopljiv u razr. kiselinama (0,1 M  $\text{HCl}$ ), a topljiv u 2 M  $\text{NaOH}$ .



7) *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,25 M): narančast talog.

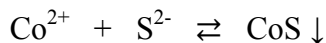


**Dokazivanje aniona:**  $\text{NO}_3^-$  (pogledati na str. 49).

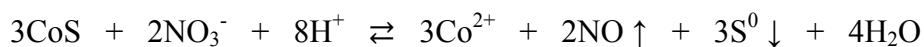


**Dokazivanje kationa:**  $\text{Co}^{2+}$

1) 3 kapi probe + 1 kap  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : crni talog



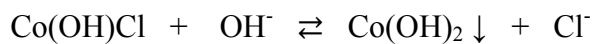
netopljiv u razr.  $\text{HCl}$  (0,1 M), a topljiv u konc.  $\text{HNO}_3$ .



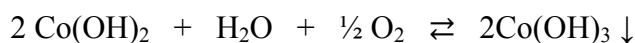
2) 3 kapi probe + 1 kap NaOH (2 M): modri talog bazične soli



koji zagrijavanjem prelazi u ružičastocrveni talog hidroksida.



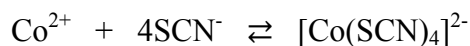
Stajanjem na zraku oksidira u smeđi talog:



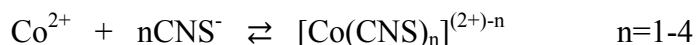
Ova se reakcija može ubrzati dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %).

3) 4 kapi probe + 4 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1 M): svijetlo ljubičasti talog bazične soli nedefiniranog sastava.

4) *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + oko 1 ml KSCN u acetonu : modro obojenje



5) *Mikroreakcija kapi*: u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap HCl konc. + kristalić  $\text{NH}_4\text{CNS}$  + 5 kapi acetona: modro obojenje

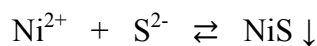


**Dokazivanje aniona  $\text{NO}_3^-$**  (pogledati na str. 49).



**Dokazivanje kationa:  $\text{Ni}^{2+}$**

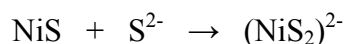
1) 3 kapi probe + 1 kap  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : crni talog



netopljiv u razr. kiselinama, djelomično topljiv u konc.  $\text{HNO}_3$ .

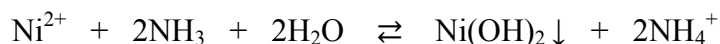


Sa suviškom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  prelazi u koloidni NiS i topljivi kompleksni sulfo-ion : smeđe-crna otopina.

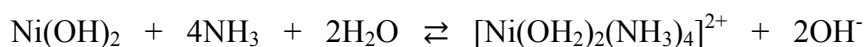
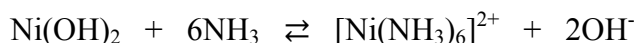


Neutralizacijom sa 6 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (uz indikator papir) i kuhanjem koagulira se talog NiS.

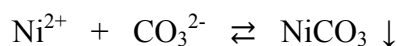
**2)** U odsutnosti  $\text{NH}_4^+$  soli koje sprječavaju disocijaciju  $\text{NH}_3$  te tako smanjuju koncentraciju  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$  taloži svjetlozeleni talog hidroksida; oko 20 kapi probe + 1 kap  $\text{NH}_3$  (15 M)



topljiv u suvišku  $\text{NH}_3$  uz nastajanje modrog kompleksa:

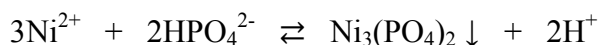


**3)** 5 kapi probe + 3 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1 M) : svjetlozeleni talog



topljiv u suvišku reagensa jer nastaje kompleks  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

**4)** 5 kapi probe + 2 kapi  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M): svjetlozeleni talog



Topljiv u kiselinama:  $\text{HCl}$  (2 M) i u  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (6 M).

**5) Karakteristična reakcija:** Reakcija po Čugajevu. U 1 ml probe staviti toliko  $\text{NH}_3$  dok se talog upravo ne otopi, dodati 1 ml dimetilglioksima i promućkati: ružičastocrveni talog (pogledati reakciju na str. 16).

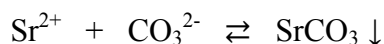
**6) Mikroreakcija kapi:** u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M) + 2 kapi dimetilglioksima: ružičastocrveni talog (str.16).

**Dokazivanje aniona  $\text{SO}_4^{2-}$  (pogledati na str. 46).**



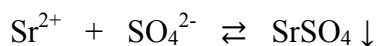
**Dokazivanje kationa:  $\text{Sr}^{2+}$**

**1)** 5 kapi probe + 2 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1 M): bijeli talog

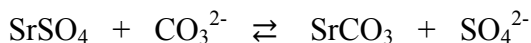


topljiv u  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2 M.

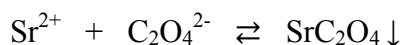
**2)** *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 3 kapi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M): bijeli talog



topljiv u  $\text{HCl}$  (konc.). Kuhanjem s  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  prelazi u karbonat, samo se moraju ukloniti  $\text{SO}_4^{2-}$  tako da se doda  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u suvišku.



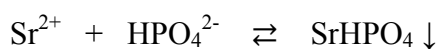
**3)** 5 kapi probe + 3 kapi  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,25 M): bijeli kristalinični talog



topljiv u kiselinama (2 M  $\text{HCl}$ ), djelomično topljiv u  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (6 M).

**4)**  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ne taloži  $\text{Sr}^{2+}$  iz vodenih otopina, jer je  $\text{SrCrO}_4$  relativno dosta topljiv u vodi. Dodatkom alkohola smanji se topljivost  $\text{SrCrO}_4$  i on se istaloži. 5 kapi probe + 2 kapi  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,25 M) + 3 kapi etanola.

**5)** 5 kapi probe + 3 kapi  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M): bijeli talog



topljiv u kiselinama 2 M  $\text{HCl}$ , i u 6 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Međutim u prisutnosti  $\text{NH}_3$  nastaje bijeli talog stroncijeva fosfata također topljiv u kiselinama (2 M  $\text{HCl}$ ).



**6) Mikroreakcija kapi:** 2 kapi probe + 1 kapi HCl (2 M) + 2 kapi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,25 M), ostaviti stajati oko 5 minuta: bijeli talog.

### Uzorci krutih soli topljivih u kiselinu: CdCO<sub>3</sub>, FeS

#### CdCO<sub>3</sub>

Kruta sol se otopi u otprilike 1 ml HCl (2 M) uz protresivanje. Tijekom otapanja izlaze mjehurići CO<sub>2</sub>, tako da se CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> izravno dokazuje uz fenolftalein papir. Otopina se neutralizira sa oko 6 kapi NaOH (6 M). Potrebno je paziti da ne dođe do taloženja. Reakcije dokazivanja Cd<sup>2+</sup> navedene su na str. 50 i 51.

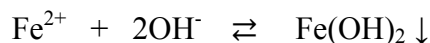
#### FeS

Kruta sol se otopi u oko 2 ml HCl (2 M).

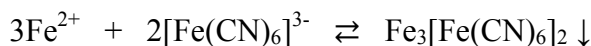
**Važno:** potrebno je uzeti što manje soli (vrh noža), dugo zagrijavati i protresati dok sav H<sub>2</sub>S ne izađe, a otopina poprimi žutozelenu boju (oko 15 min). Sulfid se izravno dokazuje tako da se na vrh epruvete stavi filterpapir natopljen s Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,25 M). Papir pocrni od nastalog PbS. Otopina se neutralizira s oko 6 kapi NaOH (6 M), pazeći pri tom, da ne dođe do taloženja.

### Dokazivanje kationa Fe<sup>2+</sup>.

a) 3 kapi probe + 3 kapi NaOH (2 M): zelenkasto-modri talog koji brzo potamni uslijed oksidacije na zraku.



b) 3 kapi probe Fe<sup>2+</sup> + 2 kapi K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0,25 M): modro obojenje ili talog (Turnbull-ovo modriilo).



c) s  $\alpha, \alpha'$ -dipiridilom: reakcija navedena na str. 15.

#### 4.10. Dokazivanje prisutnosti funkcionalnih skupina u organskim spojevima

Organski spojevi sadrže karakteristične funkcionalne skupine koje određuju njihova fizikalna svojstva, ali i kemijsko ponašanje. Zato je za razumijevanje kemijskih reakcija organskih spojeva važno razumijevanje karakteristika funkcionalne skupine (*Kodrnja i sur., 2006*).

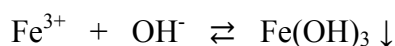
##### 4.10.1. Reakcije identifikacije alkohola

Funkcionalna skupina u alkoholu je hidroksilna skupina koja je povezana s alkilnom skupinom. Zbog polarnosti hidroksilne skupine alkoholi s manje od pet ugljikovih atoma dobro se otapaju u vodi. Alkoholi se uobičajno dijele prema broju ugljikovih atoma vezanih na ugljik supstituiran hidroksilnom skupnom, pa postoje primarni, sekundarni i tercijarni alkoholi (*Pine, 1994*). Ovisno o broju hidroksilnih skupina postoje mono- i poli-hidroksi alkoholi. Alkoholi nemaju bazični karakter, ali u nevodenom mediju reagiraju s kiselinama (*Kodrnja i sur., 2006*).

##### Etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

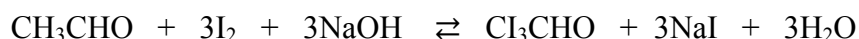
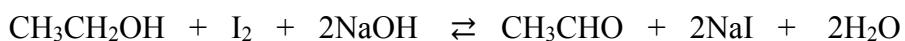
###### Pokusi:

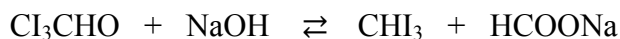
1) 5 kapi probe + 1 kap  $\text{FeCl}_3$  (0,2 M): žuta boja + 2 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): crveno-smeđi talog.



Ovu reakciju daju i viševalentni alkoholi (glicerol) (*Kodrnja i sur., 2006*).

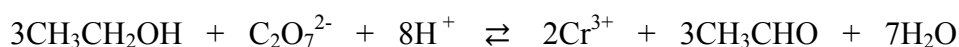
2) *Lieben-ova jodoform reakcija*: 3 kapi vodene otopine etanola (2 kapi probe + 1 kap  $\text{H}_2\text{O}$ ) + 3 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M) + 4 kapi  $\text{I}_2$ : svjetlo žuta boja, a zagrijavanjem se osjeća miris jodoforma ( $\text{CHI}_3$ ) (dezinfekcijsko sredstvo).





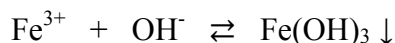
Od primarnih alkohola samo etanol daje ovu reakciju, a metanol ne. Reakciju smetaju  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , mliječna kiselina itd. (*Kodrnja i sur., 2006*).

**3)** 3 kapi vodene otopine etanola (2 kapi probe + 1 kap  $\text{H}_2\text{O}$ ) + 3 kapi  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,125 M) + 3 kapi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M): zagrijavanjem se osijeća miris jabuke od acetaldehida, a otopina pozeleni.

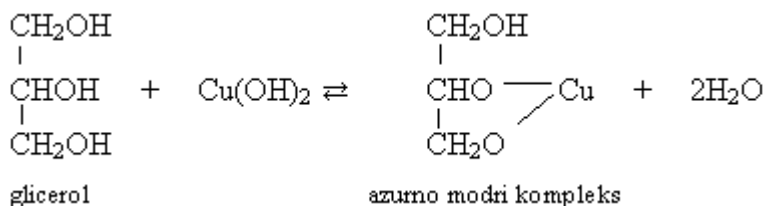
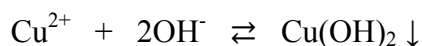


## Glicerol

**1)** 5 kapi probe + 5 kapi  $\text{FeCl}_3$  (0,2 M): žuta boja + 3 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): smeđi talog.

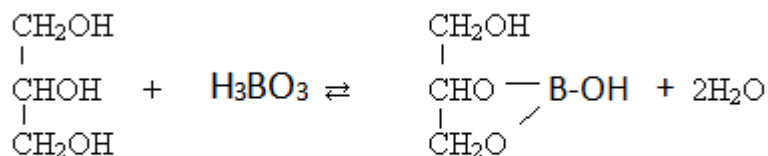


**2)** 2 kapi  $\text{CuSO}_4$  (7 %) (Feling I) + 2 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): modri talog. Dodati 1 kap probe: otopi se jer nastaje azurno modri kompleks.



**3)** 1 kap  $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_7$  (0,25 M) + 1 kap fenolftaleina: crvena boja. Dodati 1 kap probe: boja se gubi.





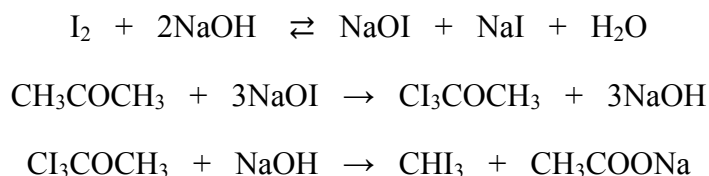
#### 4.10.2. Reakcije identifikacije aldehida i ketona

Aldehidi i ketoni često se nazivaju karbonilni spojevi zbog njihove karbonilne funkcionalne skupine. Karbonilna skupina može sudjelovati u mnogim kemijskim reakcijama. Karbonilni spojevi male molekulske mase prilično su topljivi u vodi jer karbonilni kisik (posjeduje bazični karakter) može djelovati kao receptor za vodikovu vezu s vodom (*Pine, 1994*). Razlikuju se po tome što se aldehidi lakše oksidiraju u karboksilne kiseline čak i sa slabim oksidansima npr. s Ag(I) i Cu(II) ionima u alkalnom mediju. Da bi se spriječilo nastajanje metalnih oksida i hidroksida dodaju se kompleksirajući agensi (*Kodrnja i sur., 2006*).

#### Aceton

##### Pokusi:

1) *Jodoform reakcija*: 3 kapi probe + 6 kapi NaOH (2 M) + 6 kapi I<sub>2</sub>: zagrijavanjem miris na CHI<sub>3</sub> (dezinfekcijsko sredstvo).



#### 4.10.3. Reakcije identifikacije aromatskih kiselina

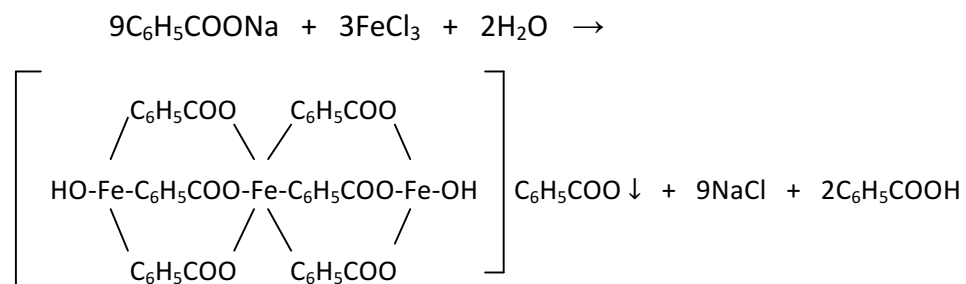
Ako se vodik iz benzena supstituira s s karboksilnom skupinom nastaje aromatska kiselina (benzojeva kiselina). Karboksilna kiselina se u stvari sastoji od karbonilne (C=O) i hidroksilne skupine (-OH) (*Kodrnja i sur., 2006*).

#### Benzojeva kiselina

Slabo je topljiva u vodi, a dobro u etanolu (*Kodrnja i sur., 2006*).

**Pokusi:**

1) 10 kapi probe + 6 kapi NaOH (2 M) + 6 kapi FeCl<sub>3</sub> (0,2 M): narančasto- smeđi talog.



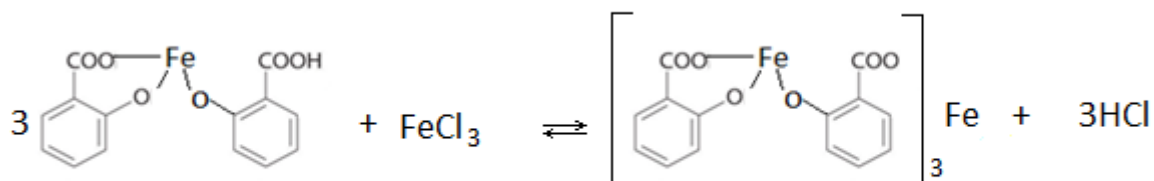
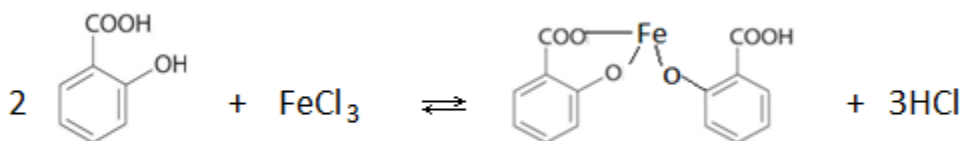
2) 10 kapi probe + 8 kapi CuSO<sub>4</sub> (7 %): modra otopina.

**Salicilna kiselina**

Kad u molekuli benzojeve kiseline supstituiramo vodik u *orto* položaju s –OH nastaje salicilna kiselina, koja je slabo topjiva u hladnoj vodi, pa je treba zagrijati, a dobro je topljiva u etanolu (*Kodrnja i sur., 2006*).

**Pokus:**

1) Krutinu otopimo u hladnoj vodi uz zagrijavanje. Uzmemo 10 kapi probe + 1 kap FeCl<sub>3</sub> (0,2 M): tamnoljubičasto obojenje.

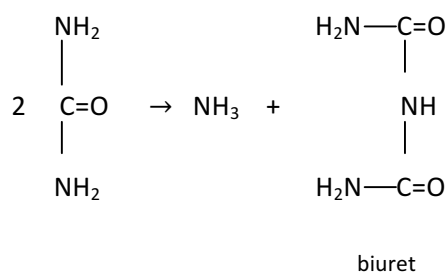


#### 4.10.4. Urea

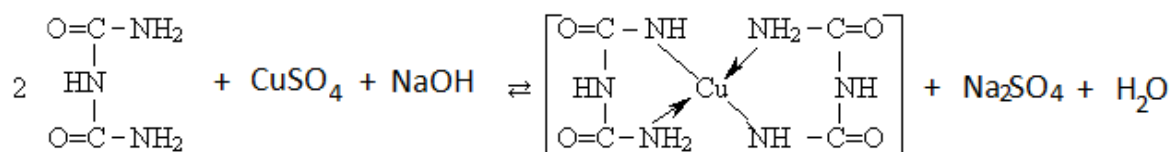
Najvažniji derivat ugljične kiselina je urea, ona je kiselinski amid, odnosno diamid (*Kodrnja i sur., 2006*).

#### Pokus:

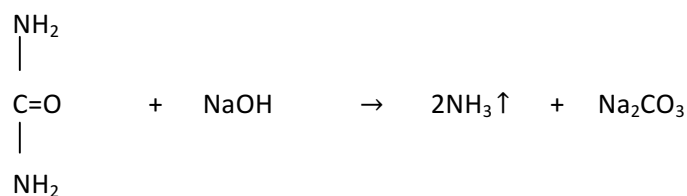
1) *Biuret reakcija*: dosta krute probe staviti na staklenu pločicu i rastaliti: miris na  $\text{NH}_3$ .



Ohlađenoj staklastoj talini, biuretu, dodati 3 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): otopi se. Zatim dodati 1 kap  $\text{CuSO}_4$  (7 %) i nekoliko sekundi trljati sa staklenim štapićem: ljubičasto obojenje.



2) Rastaliti malo krutine, dodati 5 kapi  $\text{NaOH}$  (2 M): jakim zagrijavanjem se oslobađa  $\text{NH}_3$  (miris i fenolftalein papir promijeni boju u ljubičasto).



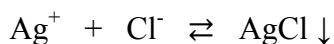
## 4.11. Semimikro odjeljivanje i identifikacija anorganskih iona u smjesama

### 4.10.1. Odjeljivanje i dokazivanje kationa I i IV analitičke skupine

**Proba:**  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ,  $\text{MnCl}_2$  ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

Uzeti oko 3 ml probe u čašu od 10 ml: dokapavati HCl (6 M) do potpunog taloženja, centrifugirati i dekantirati u čašu. U talogu se nalaze kationi I skupine, a u otopini IV. Talog se 2 puta obradi s 1 ml vruće destilirane vode i odmah vruće filtrira. Zatim se talog obradi s oko 18 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (15 M) i filtrira. Filtrat sadrži kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ : dio otopine se zakiseli s  $\text{HNO}_3$  (6 M) uz lakmus i dobije se bijeli talog AgCl.



U drugom dijelu otopine izvede se reakcija s KI: žuti talog.



U otopinu koja sadrži katione IV skupine dodaje se 2 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 M) i 4 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M do slabog mirisa. Dokapava se  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  do prestanka taloženja te centrifugira. U talogu se nalaze mangan i kobalt u obliku sulfida  $\text{MnS}$  i  $\text{CoS}$ . Talog otapati s oko 15 kapi HCl (2 M), zagrijavati na vodenoj kupelji i centrifugirati.

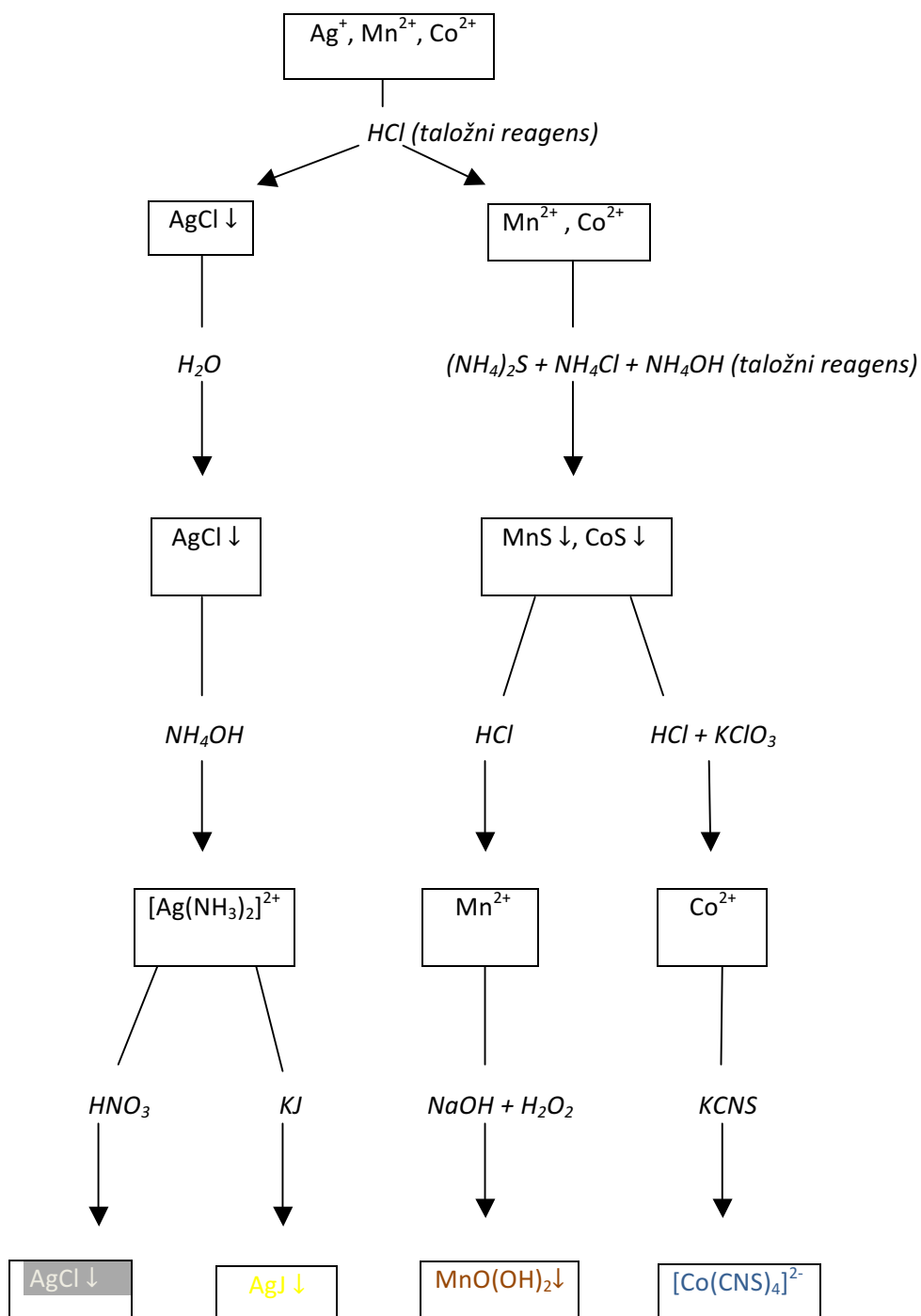
U otopini se dokazuje  $\text{Mn}^{2+}$  tako da se uzme 5 kapi otopine, 2 kapi NaOH (6 M) i 3 kapi  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %): nastaje smeđi talog (reakcija na str. 52).

Crni talog  $\text{CoS}$  se otapa s 10 kapi HCl (2 M) i 7 kapi  $\text{KClO}_3$  (0,5 M), grije na vodenoj kupelji 5 min da se istjera  $\text{Cl}_2$ , te razrijedi s 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Iz dobivene otopine uzeti 5 kapi probe i dodati oko 10 kapi KSCN u acetonu: nastaje svijetlo modra otopina (pogledati reakciju na str. 23).

Anioni iz smjese se dokazuju tako da se prvo izradi sodna otopina (str. 44), a zatim izvedu reakcije identifikacije:

$\text{Cl}^-$  s  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M): bijeli sirasti talog (str. 51).

$\text{NO}_3^-$  : s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,3 M),  $\text{FeSO}_4$  (0,5 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konc.) : na dodirnoj plohi smeđi prsten (str.49) (slika 12).



Slika 12: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja kationa  $\text{Ag}^+$  (I skupina), te  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  (IV skupina).

**Proba:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ,  $\text{NiCl}_2$**

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

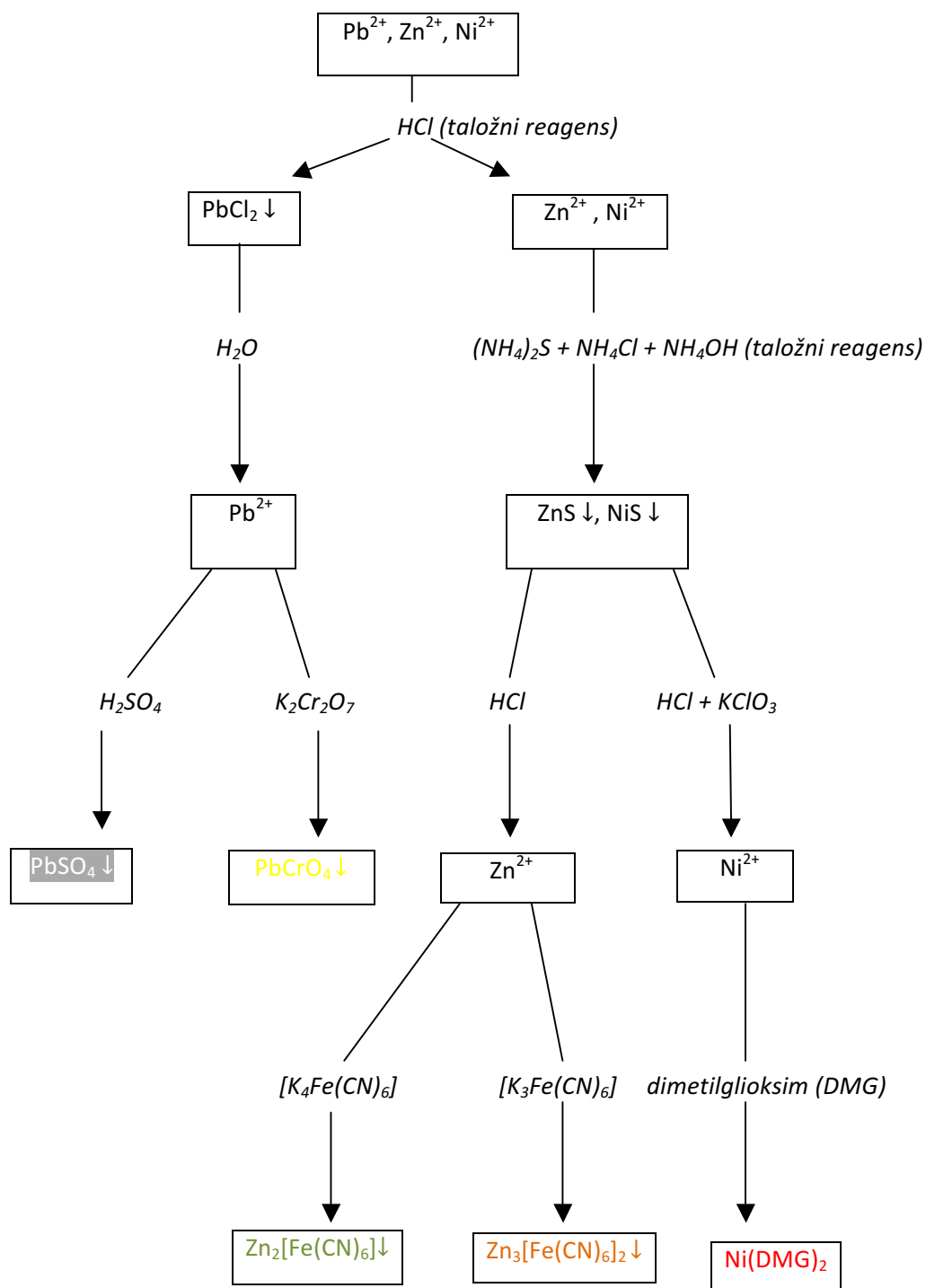
Uzeti oko 3 ml probe u čašu od 10 ml: dokapavati HCl (6 M) do potpunog taloženja, centrifugirati i dekantirati u čašu. U talogu se nalaze kationi I skupine, a u otopini IV. Talog se 2 puta obradi s 1 ml vruće destilirane vode i odmah vruće filtrira. Iz filtrata se radi reakcija identifikacije za  $\text{Pb}^{2+}$ . S  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daje bijeli (str. 47), a s  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,125 M) žuti talog (str. 48).

U otopinu koja sadrži katione IV- skupine dodaje se 2 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 M) i 4 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M) do slabog mirisa. Dokapava se  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  do prestanka taloženja, te centrifugira. U talogu se nalaze cink i nikal u obliku sulfida  $\text{ZnS}$  i  $\text{NiS}$ . Bijela boja taloga  $\text{ZnS}$  prekrivena je crnom bojom  $\text{NiS}$ . Talog se otapa s oko 20 kapi HCl (2 M) uz zagrijavanje na vodenoj kupelji, te centrifugira.

U otopini se dokazuje cink karakterističnim reakcijama: 5 kapi probe i 1 kap  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : zelenkastomodri talog (str. 54). Druga reakcija: 5 kapi probe i 1 kap  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : narančast talog (str. 54).

Crni talog  $\text{NiS}$  se otapa s 10 kapi HCl (12 M) i 7 kapi  $\text{KClO}_3$  (0,5 M); grije 5 min na vodenoj kupelji da se istjera  $\text{Cl}_2$  i razrijedi s 1 ml destilirane vode.  $\text{Ni}^{2+}$  se dokazuje reakcijom s dimetilglioksimom (str. 16) (slika 13).

Anioni (pogledati prethodnu smjesu na str. 64).



Slika 13: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja  $\text{Pb}^{2+}$  (I skupina), te  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  (IV skupina).

#### 4.11.2. Odjeljivanje i dokazivanje kationa III, V i VI analitičke skupine

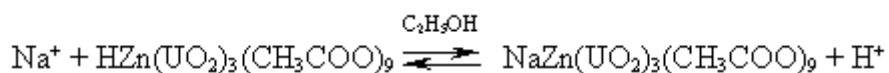
**Proba:**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

U 3 ml probe dodaje se 2-3 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 M), zatim oprezno dokapava oko 5 kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M) do prestanka taloženja (slabi miris na  $\text{NH}_3$ ) uz oprez da ne bude u suvišku. Grije se na vodenoj kupelji 2-3 min i centrifugira. U talogu se nalazi kation III skupine, a u otopini VI skupine.

Talog se otapa dodatkom 1-2 ml  $\text{NaOH}$  (6 M), promiješa i doda 1ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %), opet promiješa i zagrije za vodenoj kupelji oko 3 min odnosno do raspada  $\text{H}_2\text{O}_2$ , te centrifugira. Otopina nije žute boje, što znači da u njoj nema  $\text{Cr}^{3+}$ . Otopini se dodaje oko 11 kapi  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 M), grije na vodenoj kupelji 5 min do pojave želatinoznog zamućenja, taloga  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Otapa se u  $\text{HCl}$  (2 M) i izradi reakcija identifikacije s alizarinom S (str. 45 i 46) ili fluorescencije s morinom (str.18).

Kationi VI analitičke skupine se dokazuju iz izvorne probe. Dokazivanje  $\text{Na}^+$  mikroreakcijom kapi: u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe i 8 kapi cink uranil acetata i 2-3 kapi etanola da se smanji topljivost taloga, zatim snažno trljati staklenim štapićem: svijetlo žuto zamućenje.



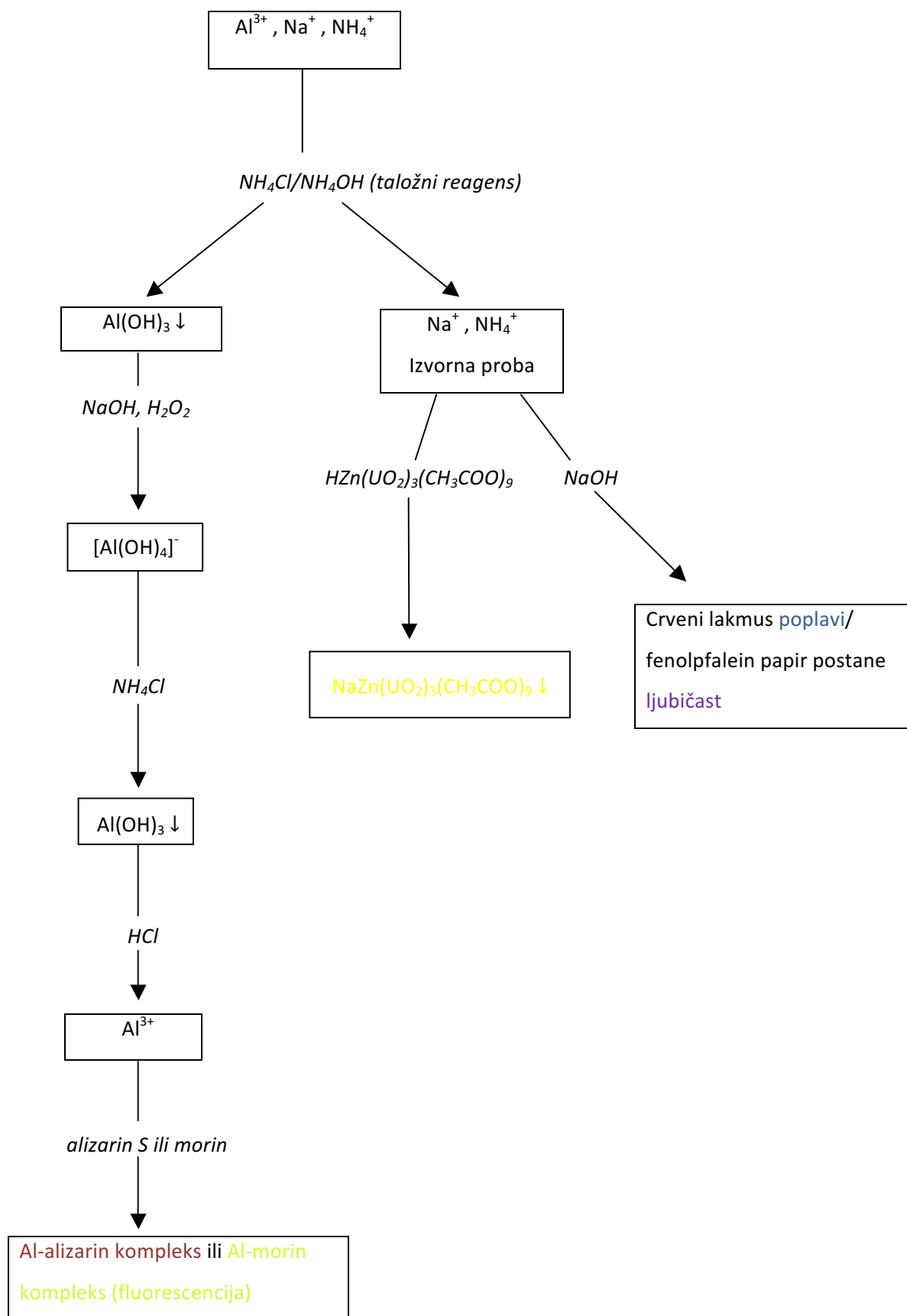
$\text{NH}_4^+$  ioni se dokazuju tako da se uzme oko 1 ml probe, zaluži s  $\text{NaOH}$  (2M). Ako nastane talog od prisutnih kationa dodaje se  $\text{NaOH}$  u suvišku. Potrebno je dobro obrisati rub epruvete i iznad njenog otvora se stavi konveksna strana satnog stakla s navlaženim crvenim lakmus papirom ili fenolftalein papirom i oprezno zagrijava. Crveni lakmus poplavi ili se fenolftalein papir oboji ljubičasto od razvijenog  $\text{NH}_3$  zbog prisutnih  $\text{NH}_4^+$  iona (str. 19) (slika14).

Anioni se dokazuju tako da od 1/3 probe prvo izradi sodna otopina (str. 44), a zatim reakcije identifikacije:

$\text{Cl}^-$  (str. 51 ).

$\text{SO}_4^{2-}$  s  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,5 M): bijeli talog (str. 46).





Slika 14: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja  $\text{Al}^{3+}$  (III skupina), te  $\text{Na}^+$  i  $\text{NH}_4^+$  (VI skupina).

**Proba: CrCl<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>**

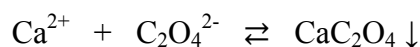
Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

U 3 ml probe dodaje se 2-3 ml NH<sub>4</sub>Cl (2 M), zatim oprezno dokapava oko 5 kapi NH<sub>4</sub>OH (2 M) do prestanka taloženja (slabi miris na NH<sub>3</sub>) uz oprez da ne bude u suvišku. Grije se na vodenoj kupelji 2-3 min, te centrifugira. U talogu se nalazi kation III skupine, a u otopini V i VI skupine.

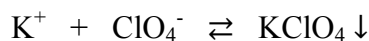
Talog se otapa dodatkom 1-2 ml NaOH (6 M), promiješa i doda 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %), opet promiješa i zagrije na vodenoj kupelji oko 3 min odnosno do raspada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, te centrifugira. Dobivenu žuta otopina se zakiseli s CH<sub>3</sub>COOH (2 M) i doda 2 kapi Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0,5 M): žuti talog u prisutnosti Cr (str.48).

U otopinu s kationima V i VI skupine doda se 20 kapi NH<sub>4</sub>Cl (2 M), zaluži s 4 kapi NH<sub>4</sub>OH (2 M) uz lakmus, dokapava (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 M) do potpunog taloženja uz zagrijavanje (ne kuhanje), na vodenoj kupelji, te centrifugira.

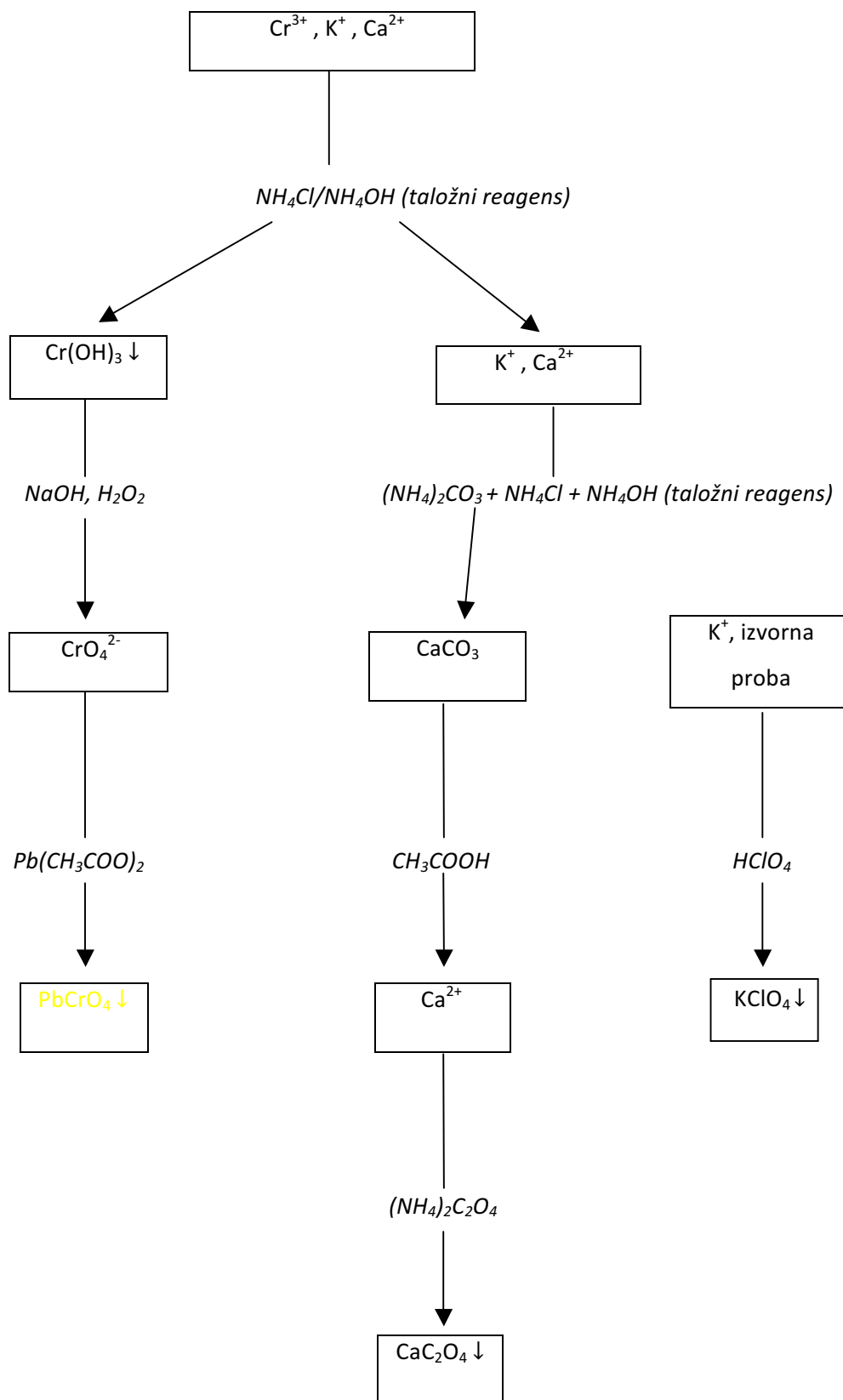
Dobiveni bijeli talog se otapa dokapavanjem CH<sub>3</sub>COOH (6 M) uz zagrijavanje na vrućoj vodenoj kupelji i miješa staklenim štapićem. Dodaje se par kristala CH<sub>3</sub>COONa, razrijedi s destiliranom vodom, zagrije, pa dokapava K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,125 M) do potpunog taloženja te centrifugira. Zatim se u žutu otopinu dokapava NaOH (2 M) do lužnate reakcije i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 M) do prestanka taloženja te centrifugira. Talog se otapa s par kapi CH<sub>3</sub>COOH (6 M) uz zagrijavanje. Otopina se zaluži s NH<sub>4</sub>OH (2 M), dodaje par kapi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,1 M): bijeli kristalinični talog:



K<sup>+</sup> se dokazuje iz izvorne probe: na satno staklo staviti 2 kapi HClO<sub>4</sub> (10 %), 2 kapi probe i etanola (snizuje topljivost KClO<sub>4</sub>). Potrebno je trljati staklenim štapićem: bijeli talog (slika 15).



Anioni se dokazuju prema već spomenutom principu (str. 44, 49, 51).



Slika 15: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja  $\text{Cr}^{3+}$  (III skupina),  $\text{Ca}^{2+}$  (V skupina) i  $\text{K}^{+}$  (VI skupina).

## 5. Zaključci

- 1) U ovom diplomskom radu su opisani osnovni pojmovi u kvalitativnoj kemijskoj analizi (reakcije kompleksacije, reakcije fluorescencije, reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata, reakcije bojenja plamena, maskiranje, demaskiranje, redoks-reakcije, kiselo-bazne ravnoteže, hidroliza, uloga pufer otopina, amfoternost, ispitivanje topljivosti) s navedenim pokusima za svaki pojam, te način pripreme otopine iz krutog uzorka i dokazivanje prisutnih iona u njoj.
- 2) U četiri različite smjese anorganskih iona izvedena je klasična metoda odjeljivanja (selektivno taloženje i otapanje) te dokazivanje odijeljenih iona iz svake smjese.
- 3) Svi propisi navedeni u ovom diplomskom radu su prilagođeni novim uvjetima izvođenja pokusa u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju.
- 4) Pokusi s nekim analitima i reagensima su izostavljeni jer se više ne izvode u studentskom laboratoriju zbog otrovnosti (npr., formaldehid, fenol, anilin,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{CN}^-$ , itd.).

## 6. Literatura

Analitičke skupine aniona. [http://www.periodni.com/download/analiticka\\_kemija\\_2011.pdf](http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf) pristupljeno 25.7.2017.

Analitičke skupine kationa. [http://www.periodni.com/download/analiticka\\_kemija\\_2011.pdf](http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf) pristupljeno 25.7.2017.

Eškinja I, Šoljić Z. Kvalitativna anorganska kemijska analiza. Zagreb, Sveučilišna naklada Liber, 1984, str. 21-22, 31, 35.

Filipović I, Lipanović S. Opća i anorganska kemija. Zagreb, Školska knjiga 1995, str. 421-425, 428-429, 434.

Generalić E, Krka S. Analitička kemija vježbe. Split, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2011 str. 4-5, 30, 36.

Kodrnja D, Pavišić-Strache D, Luterotti S. Praktikum analitičke kemije 1 (interna skripta). Zagreb, Farmaceutsko-biokemijski fakultet 2006, str. 1-3, 6-15, 17-20, 24-29, 31, 33, 110-111, 114-116.

Luterotti S. Uvod u kemijsku analizu. Zagreb, Farmaceutsko-biokemijski fakultet 2011, str. 1-3, 8, 74-75, 121, 11-12, 182, 184-189, 110, 63-64, 67-68, 44-45, 55, 70, 59, 61-62.

Pine HS. Organska kemija. Zagreb, Školska knjiga 1994, str. 66-68, 79, 81.

Skoog DA, West DM, Holler FJ. Osnove analitičke kemije. Zagreb, Školska knjiga 1999, str. 2.

## 7. Sažetak

Kvalitativna kemijska analiza služi dokazivanju analita u uzorku. U klasičnoj kvalitativnoj kemijskoj analizi najčešće se izvodi semimikro tehnika čija je prednost u većoj brzini izvođenja analize zbog rada s manjom količinom tvari, kemikalija i laboratorijskog pribora. Kada se pristupa kvalitativnoj analizi nekog uzorka na katione i/ili anione prvo se izvode skupinske reakcije sa skupinskim reagensima prema određenom redosljedu, a za konačnu identifikaciju izvode se selektivne, i ako je moguće specifične reakcije.

U diplomskom radu su pokusima opisani osnovni pojmovi kvalitativne kemijske analize. Izvedene su reakcije kompleksacije, reakcije fluorescencije, reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata, reakcije bojenja plamena, maskiranje, demaskiranje, redoks-reakcije, reakcije s kiselo-baznim ravnotežama (hidroliza, uloga pufer otopina, amfoternost). Ispitana je topljivost krutih anorganskih soli u vodi i u kiselini. Provedene su reakcije identifikacije funkcionalnih skupina u nekim organskim spojevima kao i postupak semimikro odjeljivanja i dokazivanja anorganskih iona iz smjese temeljen na klasičnoj metodi selektivnog taloženja i otapanja.

Svi propisi za navedene pokuse i postupke prilagođeni su novim uvjetima rada u laboratoriju i laboratorijskom priboru Zavoda za analitičku kemiju kako bi studentske vježbe koje se izvode na kolegiju Analitička kemija 1 bile što pouzdanije.

## Summary

Qualitative chemical analysis is used for identification the analyte in the sample. In the classical qualitative chemical analysis, semi-micro techniques are most often performed, which is advantageous at a faster rate of analysis because of the low volume of substances, chemicals and laboratory equipment. When a qualitative analysis of a sample of cations and/or anions is initiated, group reactions with group reagents are performed for the first according to a particular order, then selective reactions, and if specific reactions are possible for the final identification.

The thesis describes the basic concepts of qualitative chemical analysis by experiments. Complexation reactions, fluorescence reactions, gas-generated reactions, easily volatile and odorous products, flame coloring reactions, masking, unmasking, redox reactions, acid-base equilibrium reactions (hydrolysis, role of buffer solution, amphotericity) were performed. The solubility of solid inorganic salts in water and acid was tested. Reactions of functional groups identification in some organic compounds were performed as well as the semi-micro separation and identification of inorganic ions from the mixture based on the classical selective precipitation and dissolution method.

All the regulations for these experiments and procedures were adapted to new laboratory conditions and laboratory equipment at the Department of Analytical Chemistry to make the student's exercises on the course Analytical Chemistry 1 as reliable as possible.

## Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu  
Farmaceutsko-biokemijski fakultet  
Zavod za analitičku kemiju  
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Diplomski rad

### PRILAGODBA PROPISA ZA ODJELJIVANJE I DOKAZIVANJE ANORGANSKIH KATIONA U SMJESAMA TEMELJENO NA KLASIČNOM POSTUPKU SELEKTIVNOG TALOŽELJA I OTAPANJA

**Ivana Lučić**

#### SAŽETAK

Kvalitativna kemijska analiza služi dokazivanju analita u uzorku. U klasičnoj kvalitativnoj kemijskoj analizi najčešće se izvodi semimikro tehnika čija je prednost u većoj brzini izvođenja analize zbog rada s manjom količinom tvari, kemikalija i laboratorijskog pribora. Kada se pristupa kvalitativnoj analizi nekog uzorka na katione i/ili anione prvo se izvode skupinske reakcije sa skupinskim reagensima prema određenom redosljedu, a za konačnu identifikaciju izvode se selektivne, i ako je moguće specifične reakcije. U diplomskom radu su pokusima opisani osnovni pojmovi kvalitativne kemijske analize. Izvedene su reakcije kompleksacije, reakcije fluorescencije, reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata, reakcije bojenja plamena, maskiranje, demaskiranje, redoks-reakcije, reakcije s kiselo-baznim ravnotežama (hidroliza, uloga pufer otopina, amfoternost). Ispitana je topljivost krutih anorganskih soli u vodi i u kiselini. Provedene su reakcije identifikacije funkcionalnih skupina u nekim organskim spojevima kao i postupak semimikro odjeljivanja i dokazivanja anorganskih iona iz smjese temeljen na klasičnoj metodi selektivnog taloženja i otapanja. Svi propisi za navedene pokuse i postupke prilagođeni su novim uvjetima rada u laboratoriju i laboratorijskom priboru Zavoda za analitičku kemiju kako bi studentske vježbe koje se izvode na kolegiju Analitička kemija 1 bile što pouzdanije.

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Rad sadrži: 75 stranica, 15 grafičkih prikaza, 3 tablice i 9 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Ključne riječi: Kvalitativna kemijska analiza, selektivno taloženje i otapanje, semimikro tehnika

Mentor: **Dr. sc. Suzana Inić**, *docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

Ocjenjivači: **Dr. sc. Suzana Inić**, *docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

**Dr. sc. Jasna Jablan**, *docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

**Dr. sc. Ana- Marija Domijan**, *izvanredni profesor Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

Rad prihvaćen: rujan 2017.



## Basic documentation card

University of Zagreb  
Faculty of Pharmacy and Biochemistry  
Department of analytical chemistry  
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Diploma thesis

### ADAPTATION OF THE REGULATIONS FOR SEPARATION AND IDENTIFICATION OF INORGANIC CATIONS IN MIXTURE BASED ON THE CLASSICAL SELECTIVE PRECIPITATION AND DISSOLUTION METHOD

**Ivana Lučić**

#### SUMMARY

Qualitative chemical analysis is used for identification the analyte in the sample. In the classical qualitative chemical analysis, semi-micro techniques are most often performed, which is advantageous at a faster rate of analysis because of the low volume of substances, chemicals and laboratory equipment. When a qualitative analysis of a sample of cations and/or anions is initiated, group reactions with group reagents are performed for the first according to a particular order, then selective reactions, and if specific reactions are possible for the final identification. The thesis describes the basic concepts of qualitative chemical analysis by experiments. Complexation reactions, fluorescence reactions, gas-generated reactions, easily volatile and odorous products, flame coloring reactions, masking, unmasking, redox reactions, acid-base equilibrium reactions (hydrolysis, role of buffer solution, amphotericity) were performed. The solubility of solid inorganic salts in water and acid was tested. Reactions of functional groups identification in some organic compounds were performed as well as the semi-micro separation and identification of inorganic ions from the mixture based on the classical selective precipitation and dissolution method. All the regulations for these experiments and procedures were adapted to new laboratory conditions and laboratory equipment at the Department of Analytical Chemistry to make the student's exercises on the course Analytical Chemistry 1 as reliable as possible.

The thesis is deposited in the Central Library of the University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.

Thesis includes: 75 pages, 15 figures, 3 tables and 9 references. Original is in Croatian language.

Keywords: Qualitative chemical analysis, selective precipitation and dissolution, semi-micro technique

Mentor: **Suzana Inić, Ph.D.** Assistant Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.

Reviewers: **Suzana Inić, Ph.D.**, Assistant Professor University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.  
**Jasna Jablan, Ph.D.** Assistant Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.  
**Ana-Marija Domijan, Ph.D.** Associate Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.

The thesis was accepted: September 2017.





